

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-348108

(43)Date of publication of application : 04.12.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
B82B 3/00  
H01J 1/304  
H01J 9/02  
H01J 29/04

(21)Application number : 2002-044554

(71)Applicant : FUTABA CORP

TAKIGAWA HIROSHI

(22)Date of filing : 21.02.2002

(72)Inventor : TAKIGAWA HIROSHI

HIBI YOSHIHIKO

ITO SHIGEO

(30)Priority

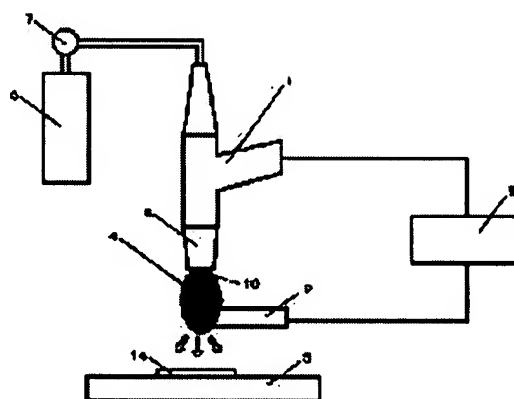
Priority number : 2001068413    Priority date : 12.03.2001    Priority country : JP

(54) METHOD FOR PRODUCING NANOCARBON AND NANOCARBON PRODUCED USING THE SAME, COMPOSITE MATERIAL OR MIXED MATERIAL EACH CONTAINING NANOCARBON AND METALLIC FINE PARTICLES, DEVICE FOR PRODUCING NANOCARBON, METHOD FOR FORMING PATTERN OF NANOCARBON AND PATTERNED NANOCARBON SUBSTRATE USING THE SAME, AND ELECTRON EMISSION SOURCE USING PATTERNED NANOCARBON SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming electron emission source by depositing on a substrate a soot which is formed through evaporating a material exposed to an arc discharge, which is mainly composed of a carbon, by the arc discharge through using an arc torch for welding or a device having a structure similar to that of the arc torch without necessarily requiring process containers or the like, and also to provide a device used for the same.

SOLUTION: A torch electrode 10, which is a first



electrode, of an arc torch 1 and the material 2 to be exposed to the arc discharge, which is a second electrode, of a graphite plate are arranged to face each other. An arc discharge is generated by applying a potential between the torch electrode 10 and the end of the material 2 exposed to the arc discharge, and the graphite on the end of the arc material 2 to be exposed to the arc discharge is evaporated to form a soot. The generated soot is deposited on the surface of the substrate opposed to an arc discharge region, through a mask having a patterned opening.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3825336

[Date of registration] 07.07.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air or air, The process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, The manufacture approach of the nano carbon characterized by having the process which generates the soot which said carbon material of said 2nd electrode is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon, and the process which collects the soot containing said nano carbon.

[Claim 2] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 which said 1st electrode is a torch electrode prepared in the arc torch, and is characterized by having the process which generates the soot which said carbon material of said 2nd electrode is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon while making this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively.

[Claim 3] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by having the process which collects the soot which is made to counter the generating field of said arc discharge, arranges a base material, and contains said nano carbon through this base material.

[Claim 4] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by having the process which collects the soot which is made to counter the generating field of said arc discharge, arranges a fluid or a granule, and contains said nano carbon through this fluid or a granule.

[Claim 5] The include angle which said 1st electrode and said 2nd electrode make is the manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by 45 degrees thru/or 135 being the range.

[Claim 6] Said soot is the manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by including the nano carbon ingredient which consists of a monolayer carbon nanotube, a carbon nano horn, a multilayer carbon nanotube, a carbon nano fiber, a carbon nano particle, CN nanotube, CN nano fiber, CN nano particle, a BCN nanotube, a BCN nano fiber, a BCN nano particle, fullerene, or such mixture.

[Claim 7] Said soot is the manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by being the compound or the mixed soot containing nano carbon and a metal particle.

[Claim 8] The carbon material of said 2nd electrode is the manufacture approach of the graphite which contains or contains a graphite, activated carbon or amorphous carbon, and an additive, activated carbon, amorphous carbon, or the nano carbon according to claim 1 characterized by an additive using for surface some or surface all spraying, spreading, plating, the graphite by which the coat is carried out, activated carbon, or amorphous carbon.

[Claim 9] Said additive Li, B, Mg, aluminum, Si, P, S, K, calcium, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, As, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Hf, Ta, W, Os, Pt, Or the manufacture approach of the nano carbon according to claim 8 characterized by being these oxides, a nitride, carbide, a sulfide, a chloride, a sulfuric-acid compound, nitric-acid compounds, or those mixture.

[Claim 10] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by

operating said arc discharge by a direct current or the direct-current pulse, and making said 2nd electrode into the anode plate of arc discharge.

[Claim 11] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by operating said arc discharge by an alternating current or the alternating current pulse.

[Claim 12] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by generating the soot which said carbon material of the edge of said 2nd electrode, a crevice, or heights is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon.

[Claim 13] The manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by performing said arc discharge while supplying specific gas or air to the generating field of said arc discharge.

[Claim 14] Said specific gas is the manufacture approach of the nano carbon according to claim 12 characterized by being rare gas, such as Ar and helium, nitrogen gas, carbon dioxide gas, oxygen gas, hydrogen gas, or these mixed gas.

[Claim 15] Said 1st electrode is the manufacture approach of the nano carbon according to claim 1 characterized by using refractory metals, such as a graphite, W (tungsten) and Mo (molybdenum), or nickel (nickel), as a principal component.

[Claim 16] Nano carbon manufactured using the approach according to claim 1.

[Claim 17] The compound or the charge of an admixture containing the nano carbon manufactured using the approach according to claim 1, and a metal particle.

[Claim 18] The electrode which comes to hold the 2nd electrode with which the carbon material or additive containing the 1st electrode, and a carbon material or an additive uses as a principal component the carbon material currently formed in the front face at predetermined spacing in atmospheric air or air, The arcing means which consists of a power source for impressing an electrical potential difference between said 1st electrode and said 2nd electrode, generating arc discharge, and generating the soot which said carbon material is evaporated by this arc discharge, and contains nano carbon, The manufacturing installation of the nano carbon characterized by having a specific gas supply means to supply specific gas to the generating field of said arc discharge, and the stripping section material which collects said soot.

[Claim 19] Having further a migration means for said 1st electrode to be a torch electrode prepared in the arc torch, and to make this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively, and making said torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively Impress an electrical potential difference between said torch electrode and said 2nd electrode, and arc discharge is generated. The manufacturing installation of the nano carbon according to claim 18 characterized by generating the soot which said carbon material of the edge of said 2nd electrode, a crevice, or heights is evaporated by this arc discharge, and contains nano carbon.

[Claim 20] Said stripping section material is the manufacturing installation of the nano carbon according to claim 18 characterized by collecting the soot which has further a maintenance means to be a base material, to make this base material counter the generating field of said arc discharge, and to hold it, and contains said nano carbon through this base material.

[Claim 21] Said stripping section material is the manufacturing installation of the nano carbon according to claim 18 characterized by collecting the soot which has further the container of the fluid which is a fluid or a granule, and this fluid or this granule is made to counter the generating field of said arc discharge, and arranges it, or a granule, and contains said nano carbon through this fluid or this granule.

[Claim 22] Said fluid is the manufacturing installation of the nano carbon according to claim 21 characterized by being the existing fluid liquid or fluid oily fluid at water or below arc discharge generating temperature.

[Claim 23] The manufacturing installation of the nano carbon according to claim 18 characterized by having a wrap covering member for the generating field of the arc discharge generated between said 1st electrode, said 2nd electrode, and two electrodes at least.

[Claim 24] The process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air or air, The process

which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, The process which generates the soot which said carbon material of said 2nd electrode is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon, The patternizing approach of the nano carbon characterized by having the process which makes the soot which the base material which has arranged the mask which has patternized opening to a front face or the upper part is made to counter the generating field of said arc discharge, arranges, and contains said nano carbon put on this base material front face corresponding to this opening.

[Claim 25] The patternizing approach of the nano carbon according to claim 24 characterized by having the process which makes the soot which said base material is made to counter the generating field of said arc discharge, arranges in a fluid, and contains said nano carbon in this fluid put on said base material front face corresponding to said opening.

[Claim 26] The process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air or air, The process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, The process which generates the soot which said carbon material of said 2nd electrode is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon, The patternizing approach of the nano carbon characterized by having the process which makes the soot which the base material which has the patternized glue line on a front face is made to counter the generating field of said arc discharge, arranges, and contains said nano carbon put on this glue line at least.

[Claim 27] The patternizing approach of the nano carbon according to claim 24 or 26 which said 1st electrode is a torch electrode prepared in the arc torch, and is characterized by having the process which generates the soot which said carbon material of the edge of said 2nd electrode, a crevice, or heights is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon while making this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively.

[Claim 28] The patternized nano carbon base material which was manufactured using the approach according to claim 24 or 26.

[Claim 29] The source of electron emission characterized by using the patternized nano carbon base material according to claim 28.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the source of electron emission using the nano carbon base material patternized using the patternizing approach of the manufacturing installation of the nano carbon and nano carbon which were manufactured using the manufacture approach of nano carbon, and its approach, the composite material containing a metal particle or the charge of an admixture, and nano carbon, and nano carbon, and its approach, and its patternized nano carbon base material. It is suitable for the manufacture approach of gas occlusion objects, such as a source of electron emission which consists of particles of the nano-scale (10-6 to ten to 9 m) size which used carbon as the principal component especially, or hydrogen, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Hereafter, it will explain by making the source of electron emission into an example. The source of field electron emission is long lasting at energy saving compared with the source of thermionic emission which needed heating. There is a carbon material of the nano-scale size represented by the nanotube besides semi-conductors, such as Si (silicon), and a metal like Mo (molybdenum) and W (tungsten) etc. in the ingredient of current and the source of field electron emission (henceforth, carbon system nano ingredient). In order to present the description that a carbon system nano ingredient has sufficient size and sufficient sharpness for itself to centralize electric field, and is comparatively chemically stable, and the mechanical strength is also excellent especially, it is promising as a source of field electron emission.

[0003] CVD (Chemical Vapor Deposition) which used the laser ablation method, the arc discharge method between the graphite electrodes in inert gas, and hydrocarbon gas for the manufacture approach of the nanotube which is the representation of the conventional carbon system nano ingredient -- there is law etc. Especially, the nanotube manufactured by the arc discharge method has few defects of atomic arrangement, and they are suitable for it in the source of field electron emission.

[0004] The process of the conventional arc discharge method is as follows. After countering in a container and arranging two graphite electrodes, a container is once exhausted, inert gas is introduced after that, and an arc is generated. The anode plate of an arc evaporates violently, and generates soot, and is deposited on a cathode surface. Arc discharge is made to maintain several minutes or more, atmospheric-air disconnection of the equipment is carried out after that, and a cathode deposit is taken out. The cathode deposit consists of soft porn containing a nanotube, and hard shell which does not contain a nanotube. In addition, when the graphite containing a catalyst metal is used for an anode plate, a nanotube exists in soot. A nanotube is picked out from soft porn or soot, the nanotube is \*\*\*\*(ed) to a substrate, and it considers as the source of electron emission.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical-problem point of the source manufacture of electron emission which consists of carbon system nano ingredients, such as a nanotube, and this carbon system nano ingredient in the conventional arc discharge method is as follows.

[0006] A vacuum housing, evacuation equipment, and inert gas installation equipment are required for a nano ingredient generate time, and equipment cost is comparatively high. Moreover, exhaust air and atmospheric-air release must be repeated and a process is long. And after process termination, recovery of a cathode deposit or recovery of soot, and in order to have to clean equipment further each time, it is unsuitable for continuation mass production method. Furthermore, in order to create an electron emission component again using the carbon system nano ingredient generated by this approach, further many processes, such as \*\*\*\* to separation with soft porn and hard shell, isolation from soot, purification, and a substrate, are required.

[0007] This invention does not necessarily need a process vessel etc., but generates the soot which the arc-ed material which used carbon as the principal component is evaporated, and contains nano carbon by the arc discharge using equipment with the arc torch for welding, or similar structure, offers the approach for collecting the soot, and offers the manufacturing installation. The approach for similarly, \*\*\*\*(ing) the soot on a substrate and creating the source of electron emission (nano carbon being used as a source of electron emission) is offered, and the manufacturing installation is offered.

[0008] Moreover, in order to make the manufacture recovery easy, a base material exists in a perimeter [ discharge ] field or the perimeter of the soot scattering section, the approach of collecting the soot put on the base material through a base material is offered, and the manufacturing installation is offered. Similarly, a fluid (liquid) exists in a perimeter [ discharge ] field or the perimeter of the soot scattering section, the approach of collecting the soot which distributed and dissolved through a fluid in the fluid is offered, and the manufacturing installation is offered. Similarly, a granule exists in a perimeter [ discharge ] field or the perimeter of the soot scattering section, the approach of collecting the soot put or distributed to the granule through a fluid is offered, and the manufacturing installation is offered. Furthermore, the compound soot (composite material) of the collected nano carbon or nano carbon, and a metal particle can be used also as hydrogen absorption material.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 1 The process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air or air, The process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, It is characterized by having the process which generates the soot which said carbon material of said 2nd electrode is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon, and the process which collects the soot containing said nano carbon.

[0010] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 2 is the torch electrode with which said 1st electrode was prepared in the arc torch in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1, and it is characterized by having the process which generates the soot which said carbon material of said 2nd electrode is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon, making this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively.

[0011] In the manufacture approach of nano carbon according to claim 1, the manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 3 is made to counter the generating field of said arc discharge, arranges a base material, and is characterized by having the process which collects the soot containing said nano carbon through this base material.

[0012] In the manufacture approach of nano carbon according to claim 1, the manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 4 is made to counter the generating field of said arc discharge, arranges a fluid or a granule, and is characterized by having the process which collects the soot containing said nano carbon through this fluid or this granule.

[0013] The include angle at which said 1st electrode and said 2nd electrode make the manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 5 in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1 is characterized by 45 degrees thru/or 135 being the range.

[0014] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 6 is characterized by said soot containing the nano carbon ingredient which consists of a monolayer carbon nanotube, a carbon nano horn, a multilayer carbon nanotube, a carbon nano fiber, a carbon nano particle, CN nanotube, CN nano

fiber, CN nano particle, a BCN nanotube, a BCN nano fiber, a BCN nano particle, fullerene, or such mixture in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1.

[0015] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 7 is characterized by said soot being the compound or the mixed soot (the complex or mixture) containing nano carbon and a metal particle in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1.

[0016] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 8 is set to the manufacture approach of nano carbon according to claim 1, and it is characterized by the graphite with which the carbon material of said 2nd electrode contains or contains a graphite, activated carbon or amorphous carbon, and an additive, activated carbon, amorphous carbon, or an additive using for surface some or surface all spraying, spreading, plating, the graphite by which the coat is carried out, activated carbon, or amorphous carbon.

[0017] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 9 In the manufacture approach of nano carbon according to claim 8 said additive Li, B, Mg, aluminum, Si, P, S, K, calcium, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, As, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Hf, Ta, W, Os, Pt, Or it is characterized by being these oxides, a nitride, carbide, a sulfide, a chloride, a sulfuric-acid compound, nitric-acid compounds, or those mixture.

[0018] In the manufacture approach of nano carbon according to claim 1, the manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 10 operates said arc discharge by a direct current or the direct-current pulse, and is characterized by making said 2nd electrode into the anode plate of arc discharge.

[0019] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 11 is characterized by operating said arc discharge by an alternating current or the alternating current pulse in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1.

[0020] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 12 is characterized by evaporating said carbon material of the edge of said 2nd electrode, a crevice, or heights by said arc discharge, and generating nano carbon in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1.

[0021] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 13 is characterized by performing said arc discharge in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1, supplying specific gas or air to the generating field of said arc discharge.

[0022] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 14 is characterized by said specific gas being rare gas, such as Ar and helium, nitrogen gas, carbon dioxide gas, oxygen gas, hydrogen gas, or these mixed gas in the manufacture approach of nano carbon according to claim 13.

[0023] The manufacture approach of the nano carbon indicated by claim 15 is characterized by said 1st electrode using refractory metals, such as a graphite, W (tungsten) and Mo (molybdenum), or nickel (nickel), as a principal component in the manufacture approach of nano carbon according to claim 1.

[0024] The nano carbon indicated by claim 16 is characterized by being manufactured using an approach according to claim 1.

[0025] The compound or the charge of an admixture (compound or mixed soot) containing the nano carbon indicated by claim 17 and a metal particle is characterized by being manufactured using an approach according to claim 1.

[0026] The manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 18 The electrode which comes to hold the 2nd electrode with which the carbon material or additive containing the 1st electrode, and a carbon material or an additive uses as a principal component the carbon material currently formed in the front face at predetermined spacing in atmospheric air or air, The arcing means which consists of a power source for impressing an electrical potential difference between said 1st electrode and said 2nd electrode, generating arc discharge, and generating the soot which said carbon material is evaporated by this arc discharge, and contains nano carbon, It is characterized by having a specific gas supply means to supply specific gas to the generating field of said arc discharge, and the stripping section material which collects said soot.

[0027] The manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 19 In the manufacturing installation of nano carbon according to claim 18 said 1st electrode Having further a migration means to



be the torch electrode prepared in the arc torch, and to make this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively, and making said torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively It is characterized by impressing an electrical potential difference between said torch electrode and said 2nd electrode, generating arc discharge, and generating the soot which said carbon material of the edge of said 2nd electrode, a crevice, or heights is evaporated by this arc discharge, and contains nano carbon.

[0028] The manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 20 is characterized by said stripping section material collecting the soot which has further a maintenance means to be a base material, to make this base material counter the generating field of said arc discharge, and to hold it, and contains said nano carbon through this base material in the manufacturing installation of nano carbon according to claim 18.

[0029] The manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 21 is characterized by said stripping section material collecting the soot which has further the fluid or granule container which is a fluid or a granule, and this fluid or this granule is made to counter the generating field of said arc discharge, and arranges it, and contains said nano carbon through this fluid or this granule in the manufacturing installation of nano carbon according to claim 18.

[0030] The manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 22 is characterized by said fluid being the liquid or oily fluid which has a fluidity at water or below arc discharge generating temperature in the manufacturing installation of nano carbon according to claim 21.

[0031] The manufacturing installation of the nano carbon indicated by claim 23 is characterized by having a wrap covering member for the generating field of the arc discharge generated between said 1st electrode, said 2nd electrode, and two electrodes at least in the manufacturing installation of nano carbon according to claim 18.

[0032] The patternizing approach of the nano carbon indicated by claim 24 The process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air or air, The process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, The process which generates the soot which said carbon material of said 2nd electrode is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon, The base material which has arranged the mask which has patternized opening to a front face or the upper part is made to counter the generating field of said arc discharge, and it arranges, and is characterized by having the process which makes the soot containing said nano carbon put on this base material front face corresponding to this opening.

[0033] In the patternizing approach of nano carbon according to claim 24, the patternizing approach of the nano carbon indicated by claim 25 makes said base material counter the generating field of said arc discharge, is arranged in a fluid, and is characterized by having the process which makes the soot which contains said nano carbon in this fluid put on said base material front face corresponding to said opening.

[0034] The patternizing approach of the nano carbon indicated by claim 26 The process which carries out opposite arrangement of the 1st electrode and the 2nd electrode which uses a carbon material as a principal component in atmospheric air or air, The process which an electrical potential difference is impressed [ process ] between said 1st electrode and said 2nd electrode, and generates arc discharge, The process which generates the soot which said carbon material of said 2nd electrode is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon, The base material which has the patternized glue line on a front face is made to counter the generating field of said arc discharge, and it arranges, and is characterized by having the process which makes the soot containing said nano carbon put on this glue line at least.

[0035] The patternizing approach of the nano carbon indicated by claim 27 In the patternizing approach of nano carbon according to claim 24 or 26 Said 1st electrode being a torch electrode prepared in the arc torch, and making this torch electrode and said 2nd electrode displaced relatively It is characterized by having the process which generates the soot which said carbon material of the edge of said 2nd electrode, a crevice, or heights is evaporated by said arc discharge, and contains nano carbon.

[0036] The patternized nano carbon base material which was indicated by claim 28 is characterized by

being manufactured using an approach according to claim 24 or 26.

[0037] The source of electron emission indicated claim 29 is characterized by using the patternized nano carbon base material according to claim 28.

[0038]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail based on a drawing. In addition, this invention is not necessarily limited to the configuration of illustration, and it is needless to say for various design changes to be possible.

[0039] In this invention, a carbon nanotube, a carbon nano fiber, a carbon nano particle (a nano horn is included), CN nanotube, CN (nano) fiber, CN nano particle, a BCN nanotube, a BCN (nano) fiber, a BCN nano particle, fullerene, or such mixture will be packed, and it will be called a nano carbon ingredient. Moreover, the soot containing the nano carbon ingredient of this invention contains a metal particle only for carbon at least besides carbon.

[0040] Drawing 1 is a manufacturing installation (patternizing equipment is included) used for the manufacture approach of the manufacture approach of the nano carbon which is 1 operation gestalt of this invention, the patternizing approach of nano carbon, nano carbon and nano carbon, the composite material (compound soot) of a metal particle, a nano carbon base material, and the source of electron emission.

[0041] This operation gestalt is set in atmospheric air, air, or a predetermined gas ambient atmosphere (or inside of atmospheric pressure). The arc torch for welding (inert gas shielded arc welding) and power sources (welding source), such as general-purpose TIG, are used. The soot which short-time generating of the arc discharge is carried out, for example, and arc-ed material is evaporated to the edge of arc-ed material etc., and contains nano carbon is generated, and deposition etc. carries out the soot on the base material which is an example of stripping section material (collection member). Here, with air, the thing of a gas presentation of nitrogen:oxygen =4:1 is included roughly. Moreover, 0.5 - 1.5 atmospheric-pressure (50kPa-150kPa) extent is included by the inside of air.

[0042] TIG arc welding is a welding process which is usually among an inert gas encapsulation, is made to generate arc discharge between non-exhausting W (tungsten) electrode and a base material, and is performed by adding a restoration metal independently [ when required ].

[0043] The arc torch 1 for welding which has the torch electrode 10 which the manufacturing installation of this invention uses as the 1st electrode as shown in drawing 1 , The arc-ed material 2 used as the 2nd electrode which countered said arc torch 1 and has been arranged, An electrical potential difference is impressed between said arc torch 1 and said arc-ed material 2. (For example, a point-of-contact arc, high-voltage impression, RF impression, etc. are raised) While countering the power source 5 for welding which it carries out [ power source ], generates an arc 4 and generates the soot which the arc-ed material 2 is evaporated and contains nano carbon, and said arc 4 and arranging It consists of the gas governors and flowmeters 7 which adjust the flow rate of the specific gas from the substrates (base material) 3, such as glass made into the stripping section material on which said soot is made to deposit, the chemical cylinder 6 which is the source of gas supply which supplies specific gas to said arc torch 1, and said chemical cylinder 6. Opposite arrangement of the torch electrode 10 and the arc-ed material 2 which uses a carbon material as a principal component is carried out in atmospheric air or air. Moreover, 8 shows the point of the arc torch 1. 14 shows the soot deposited on the substrate 3.

[0044] Drawing 2 is the expanded sectional view of the point 8 of the arc torch 1 in the manufacturing installation of the nano carbon shown in drawing 1 . As shown in drawing 2 , the point 8 of the arc torch 1 The nozzle 9 of the arc torch 1, and the torch electrode 10 which consists of a tungsten used as the 1st electrode, It is the space between the electrode holder 11 holding said torch electrode 10, and said nozzle 9 and said electrode holder 11, and consists of passage of the encapsulation gas 12 supplied to the arc 4 (generating field of arc discharge) generated between said arc torch 1 and said arc-ed material 2.

[0045] The general-purpose power source 5 for TIG arc welding is the structure which passes specific gas 12 on the arc torch 1, and usually supplies Ar (argon) gas. In manufacture of nano carbon, especially the class of gas to be used is not limited, passes carbon dioxide gas, such as rare gas, such as Ar and helium (helium), air, N2 (nitrogen) gas, and CO2 (carbon dioxide), O2 (oxygen) gas, H2 (hydrogen) gas,

or these mixed gas, and does not interfere. Moreover, it is not necessary to pass anything. However, it is more more desirable to pass gas 12 on the arc torch 1.

[0046] Since there is little possibility that the generated nano carbon will be destroyed from nano carbon and rare gas not producing a chemical reaction when rare gas is used especially, it is most desirable to use rare gas. That is, in atmospheric air, since possibility, i.e., possibility that the generated nano carbon will gasify or deteriorate, that the oxygen in nano carbon and atmospheric air etc. will produce a chemical reaction (it burns) is high, it is very effective to use rare gas and to prevent this reaction. Moreover, if sufficient shielding gas 12 is passed, a cathode deposit can prevent depositing on the 1st electrode (cathode). Temporarily, if there is little this shielding gas 12, deposition will occur, and the configuration of the 1st electrode may be made to deform. In this case, arc discharge will be made unstable.

[0047] Therefore, a container is the inside of the easy container which is an encapsulation means to prevent the effect of the convection current resulting from a wind etc. when you want to carry out in inert gas, in order to maintain clarification of a work site, although it is unnecessary (a vacuum housing and a pressurization container are sufficient.) fundamentally. moreover -- the container of closed mold -- the container of an open sand mold -- \*\*\*\*\* -- the whole equipment containing the activity section may be put in. Although especially the pressure in a container (envelope) is not limited, from the field of operability, atmospheric pressure order is good. Here, with atmospheric pressure order, 0.9 - 1.1 atmospheric-pressure (90kPa-110kPa) extent is included. Similarly, generally, atmospheric air is gas of the gas which surround a primary body, and mainly means the thing of the earth. On the earth, nitrogen and oxygen are used as a principal component and, otherwise, it is little \*\*\*\* mixture about a carbon dioxide, neon, helium, methane, hydrogen, etc. Moreover, the steam is also included.

[0048] In the usual TIG arc welding, W electrode containing thorium or W electrode containing a cerium is used for the torch electrode 10. It is better to use a pure graphite for the torch electrode 10, in order to avoid that the melting particle of W adheres to the source of electron emission in manufacture of nano carbon, although those electrodes may be used. Moreover, the ingredient which uses refractory metals, such as Mo or nickel, as a principal component may be used for a torch electrode. Although especially the diameter of the torch electrode 10 is not limited, in order to use a general-purpose torch, about 1-7mm is good.

[0049] Furthermore, as for the metal electrode holder 11, it is desirable like a general-purpose TIG-arc-welding torch to carry out water cooling. When long duration generating of the arc 4 is carried out continuously (or intermittently) for continuous mass production method of manufacture of a large area nano carbon base material, nano carbon, or a nano carbon base material, the torch electrode 10 and electrode holder 11 which are the 1st electrode will be heated too much. Consequently, possibility that consumption of the torch electrode 10 will become intense, and electrode holder 11 the very thing will be damaged arises. If an electrode holder 11 is cooled by passing gas 12 (specific gas) on the arc torch 1 etc., it is lost that electrode holder 11 the very thing is damaged with heating, and since the torch electrode 10 is also cooled with an electrode holder 11, consumption of an electrode will be controlled further.

[0050] Although a direct current, a direct-current pulse, an alternating current, and an alternating current pulse can be used, in order to generate more soot 14, a direct current or the direct-current pulse of an arc current is good. When a direct current or a direct-current pulse is used, since the heating field is large, compared with the case (the cathode spot is formed in the arc-ed material 2 in alternation) where an alternating current and an alternating current pulse are used, evaporation prospers highly [ the temperature of an evaporation part ]. Therefore, it is more more desirable to use a direct current or a direct-current pulse for an arc current. The value of an arc current can be used in the large range of 5A-500A. In order not to destroy arc-ed material, 30A-300A are suitable. In order to at high speed and fully generate evaporation of arc-ed material, 100-300A are more desirable. Although the frequency is not limited when operating an arc by pulse current, it sees from the actual condition of a general-purpose power source, and 1Hz - 500Hz is suitable.

[0051] In addition, when collecting soot, the recovery plate used as a base material is rotated, and the

approach of stripping off with the scraper arranged to one place of a rotation place or two or more places can be used. Here, even if it does not make it rotate, the same of a recovery plate is said of pre-go-astern movement. Furthermore, soot not only adheres to a recovery plate, but floats in atmospheric air (inside of a tight container). Therefore, if the soot which floats in atmospheric air is collected using an aspirator and a filter, recovery can be gathered more.

[0052] Instead of a TIG arc torch, a MIG (metal-electrode-inert-gas) torch etc. may be used. Moreover, equipment with structure similar to a TIG arc torch (welding torch), for example, MAG, (Metal-electrode-Active-Gas), and the object for plasma gouging (plasma cutting) can be used. Moreover, the torch for thermal spraying (torch for plasma spraying) and the shift mold arc torch for blast furnaces may be used.

[0053] Although the arc-ed material 2 uses a graphite as a principal component and especially the configuration and size are not limited, in order to make evaporation of the arc-ed material 2 easy, from the field of operability, the thing of the tabular or thin shape of a thin rod is good. For example, when an arc current is about 30-300A, the arc-ed material 2 has the desirable thing of 1-3mm in thickness, and the about [ width-of-face 10mm ] tabular or thin shape of a thin rod. Furthermore, to use the arc-ed material 2 with thickness and width of face, it is necessary to enlarge an arc current.

[0054] The arc-ed material 2 which uses a carbon material as a principal component (that is, the carbon material was included in large quantities) is the counterelectrode of the torch electrode 10. As this carbon material, a graphite, activated carbon, amorphous carbon, etc. are usable. Moreover, in order to protect the arc-ed material 2 from the heat of an arc 4 (that is, possibility that the arc-ed material 2 by the heat of an arc 4 will be destroyed is reduced) and to cool the arc-ed material 2, it is good to process it on the water-cooled bench 3 which is the electrode base by which water cooling was carried out.

[0055] Moisture may be included although the arc-ed material 2 may often be dried. However, it is more more desirable to be dry, in order for the energy of an arc 4 to be absorbed by evaporation of moisture and to stop being able to raise temperature of an evaporation part easily, if the arc-ed material 2 contains moisture. On the contrary, when the arc-ed material 2 has got wet, it is moist, moisture is included or it is underwater, heating of the arc-ed material 2 by the arc 4 can be prevented. In order to prevent heating of the arc-ed material 2 similarly, direct water cooling of the arc-ed material 2 can be carried out, or oil quenching can be carried out. Moreover, cooling media, such as water and carbon dioxide gas, can be sprayed on the arc-ed material 2, or can carry out a spray.

[0056] Although a pure graphite is sufficient as the arc-ed material 2, that [ its ] to which the additive which promotes evaporation, an additive which serves as a catalyst of the formation of nano size of soot, and a graphite evaporate in coincidence is good. On the additive, Li (lithium), B (boron), Mg (magnesium), aluminum (aluminum), Si (silicon), P (Lynn), S (sulfur), K (potassium), calcium (calcium), Ti (titanium), V (vanadium), Cr (chromium), Mn (manganese), Fe (iron), Co (cobalt), nickel (nickel), Cu (copper), Zn (zinc), Ga (gallium), germanium (germanium), As (arsenic), Y (yttrium), Zr (zirconium), Nb (niobium), Mo (molybdenum), Rh (rhodium), Pd (palladium), In (indium), Sn (tin), Sb (antimony), La (lanthanum), Hf (hafnium), Ta (tantalum), W (tungsten), Os (male SHIUMU), Pt(s) (platinum), these oxides, a nitride, carbide, a sulfide, a chloride, a sulfuric-acid compound, nitric-acid compounds, or those mixture can be used.

[0057] A graphite can be made to be able to contain an additive or it can be made to build in. moreover, an additive -- the front face of a graphite -- spraying, spreading, and plating -- or a coat may be carried out. Furthermore, you may carry an additive on a graphite or may also insert between graphites again. That is, the arc-ed material 2 should just be having structure with which a graphite and an additive are heated by coincidence with an arc 4.

[0058] In order to evaporate the arc-ed material 2 efficiently, it is desirable to generate arc discharge to an edge (the edge or end face of an ingredient) or holes (through hole), such as the round bar, a square bar, and a plate. Moreover, soot 14 is generated also when irradiating an arc 4 toward the horizontal planes (namely, center sections, such as a plate etc.) of the plate except the edge of the arc-ed material 2 etc. However, it is more more desirable to irradiate the edge of the arc-ed material 2 etc., in order to generate a large quantity more. On the contrary, it is more desirable to have formed heights, a crevice,

etc. in the arc-ed material 2, and to irradiate an arc 4 toward these heights (for the heights by having formed the crevice to be included) etc., when irradiating an arc 4 toward except [, such as an edge of the arc-ed material 2 ].

[0059] Drawing 3 (a) shows the structure which carried the additive plate which consists of an additive 22 on the graphite plate which becomes the front face of a graphite 21 from spraying, spreading, plating, the condition that carried out the coat, or a graphite 21 about an additive 22. Similarly, drawing 3 (b) shows the structure which sandwiched the wire rod of an additive 22 between the graphite plates which consist of a graphite 21.

[0060] If a graphite 21 and an additive 22 are heated by coincidence, evaporation of the arc-ed material 2 will be promoted by the difference in evaporation temperature. Since an additive 22, for example, nickel, and the evaporation temperature of Y are lower than the sublimation temperature of a graphite 21 when it states to a detail more and they will evaporate explosively in the graphite 21 interior if nickel and the particle of Y are mixed with the graphite, a surrounding graphite is also ground. For this reason, atomization (evaporation of the arc-ed material 2) of the arc-ed material 2 is promoted more. In addition, about nickel or Y, it will condense by the cooling process, a particle will be formed, and the particle will work as a catalyst for growing up a monolayer carbon nanotube.

[0061] It is better to make into the range of 45 - 135 degrees the include angle which the arc torch 1 and the arc-ed material 2 make, in order to generate a lot of soot 14 from arc-ed material 2 edges and to make a substrate deposit the soot 14.

[0062] Here, the include angle which the arc torch 1 and the arc-ed material 2 make is explained.

Drawing 4 is drawing showing the include angle which the arc torch 1 and the arc-ed material 2 make. As shown in drawing 4, let the abbreviation medial axis of the torch electrode 10 of the arc torch 1 be a straight line A first. next, the arc-ed material 2 -- a line -- the case where it is a member, for example, the wire rod with which a cross-section configuration consists of a cylinder, a prism, etc., -- a line -- let the abbreviation medial axis of a member be a straight line B. In this case, the include angle ( drawing 4 90 degrees) which a straight line A and a straight line B make is meant. Similarly, when the arc-ed material 2 consists of plate-like part material, for example, a rectangular parallelepiped, it is equivalent to the aforementioned straight line B any of the X-axis of a rectangular parallelepiped, a Y-axis, or the Z-axis they are.

[0063] As shown in drawing 5, when the arc torch 1 and the arc-ed material 2 are arranged in the shape of a straight line (180 degrees), the emission direction of soot 14 will reach far and wide. this -- an arc spot (arc discharge part in the arc-ed material 2) -- not being stabilized -- soot 14 -- front and rear, right and left -- it is because it is emitted in the various directions. In this case, what is necessary is to make a substrate counter an arc discharge field, and just to carry out two or more (if it to be cylinder-like substrate one) arrangement so that the emission direction of the soot 14 expected may be surrounded.

[0064] The equipment shown in drawing 5 is replaced with the base material of the equipment shown in drawing 1, and is arranging the covering member 15 which made the function of a base material serve a double purpose. This covering member 15 is an open container which consists of glass, ceramics, a metal, etc. The covering member 15 has the configuration of cylindrical or a prismatic form where the up-and-down field was opened wide so that the torch electrode 10, the arc-ed material 2, and arc 4 of the arc torch 1 may be surrounded. Clarification of a work site can be maintained or the effect of the convection current which originates in a wind etc. by this can be prevented. Moreover, if the arc torch 1, the arc-ed material 2, and an arc 4 are connoted by using this covering member 15 as a tight container, arc discharge can be performed in inert gas. Furthermore, it is also possible to put in the whole equipment in this tight container.

[0065] Here, the covering member 15 shown in drawing 5 is making the function as a substrate which is the base material (stripping section material) on which soot 14 is made to put serve a double purpose. That is, while being arranged so that the field where soot 14 disperses may be surrounded, soot 14 has the magnitude which is sufficient for covering. The component of equipment can be reduced if it is made such a configuration. Of course, it is possible to prepare a base material and a covering member separately. In addition, about this covering member 15, it cannot be overemphasized that it can apply

about other examples, such as drawing 1 and drawing 6 .

[0066] 0.1-10mm is suitable for the distance of the arc torch 1 and the arc-ed material 2. Moreover, 1-50mm is suitable for the distance of the arc-ed material 2 and a substrate 3. Although the arc-ed material 2 and a substrate 3 are arranged almost in parallel in drawing 1 , the include angle which these make may not be limited, for example, a perpendicular is sufficient as it.

[0067] In addition, if a means to hold the arc-ed material 2 movable in the predetermined direction is established even if the graphite of the arc-ed material 2 evaporates, according to the degree of evaporation of a graphite, it will become possible to adjust spacing of the arc-ed material 2 and the torch electrode 10 of the arc torch 1. Of course, movable or a means to hold both the torch electrode 10 and the arc-ed material 2 movable may be established in the predetermined direction for the torch electrode 10. It enables this to maintain the optimal manufacture conditions etc.

[0068] moreover, when the graphite of the arc-ed material 2 evaporates, the configuration of the edge of the arc-ed material 2 or the projecting part of the arc-ed material 2 deforms, it is made to move to other edges etc. or an edge has the shape of a line or a field If a means to hold both the torch electrode 10, and arc-ed both [ one of the two or ] 2 movable in the predetermined direction is established along with them, it will become possible to maintain the optimal manufacture conditions similarly etc. Furthermore, it is still better to combine the two above-mentioned moving methods again.

[0069] And about relative displacement with the arc torch 1 and the arc-ed material 2, you may carry out manually (human being's hand) and may carry out automatically using the equipment which has a migration means to move the arc torch 1 in the three directions (namely, a field (the direction of X, and the direction of Y) parallel to the arc-ed material 2 and a direction perpendicular to the field (Z direction)). If an NC unit (numerical-control equipment) etc. is used especially, the edge (the edge or end face of an ingredient) or crevice of the arc-ed material 2, a hole (through hole), or heights will become possible [ irradiating an arc 4 at the request part of the arc-ed material 2 ].

[0070] According to the manufacture approach by this invention, a mass production of the soot (composite material containing nano carbon) containing nano carbon or nano carbon is possible by exchanging a substrate 3 one by one, adjusting spacing and the location of the torch electrode 10 and the arc-ed material 2. Moreover, a mass production of the soot containing nano carbon or nano carbon is attained by making it displaced relatively along with substrate 3 group, arranging the substrate 3 continuously and adjusting spacing of the torch electrode 10 and the arc-ed material 2. Furthermore, when a substrate 3 is a large area, a large area nanotube base material can be manufactured by adjusting spacing and the location of the torch electrode 10 and the arc-ed material 2, or moving substrate 3 the very thing.

[0071] In the above manufacture approach, if air and nitrogen are used as a gas passed on the arc torch 1, the nano carbon containing N and the so-called CN nanotube can be formed. Moreover, if spraying, spreading, plating, or the graphite that carried out the coat is used for the ingredient containing the ingredient which contains spraying, spreading, plating, the graphite that carried out the coat, or B for entering graphites, such as a graphite or a metal catalyst (additive) which contained the ingredient containing B as an arc-ed electrode, or the ingredient containing B, and an additive, nano carbon including the network of BCN and the so-called BCN nanotube can be formed. Similarly, various nano carbon can be formed by changing a controlled atmosphere and an additive. Here, in B, boron and C show carbon and N shows nitrogen, respectively. Moreover, in the source of electron emission containing the nano carbon manufactured by the above approach, if oxidation removal of the nano particle which checks electron emission is carried out, the engine performance of the source of electron emission will improve.

[0072] The emission direction of soot 14 is controllable by adjusting the include angle of the above mentioned arc torch 1 and the above mentioned arc-ed material 2 to be shown in drawing 6 . That is, if the arc torch 1 is leaned in the direction shown by the dotted-line arrow head in drawing, it will become possible to change the deposition location of the soot 14 deposited on a substrate 3 according to the magnitude of the inclination. Here, with the emission direction of soot 14, the establishment which soot 14 deposits on a substrate 3 points to the highest (soot 14 accumulates most thickly) field. Moreover, the



same control is more possible than adjusting the include angle of an arc 4 and a substrate 3 to accomplish.

[0073] the base material which shows the equipment shown in drawing 6 to drawing 1 -- in addition, the fluid (liquid) 16 and this fluid 16 which consist of natural water, silicone oil, an oil (oil which has a fluidity below at arc discharge generating temperature), etc. are contained, and the container 17 of the fluid which is the open container which consists of glass, ceramics, a metal, etc. is arranged in the field to which soot 14 disperses. And the container 17 of a fluid has held the substrate 3 further into the fluid 16 contained inside. In addition, as a fluid, low-temperature refrigerants, such as a water solution, dry ice, liquid nitrogen, and liquid helium, can be used besides the above.

[0074] Furthermore, this fluid container 17 is a container of cylindrical or a prismatic form which opened the top face wide, as an arc 4 is surrounded. Clarification of a work site is maintained or the function as a covering member which prevents the effect of the convection current which originates in a wind etc. by this is made to serve a double purpose. That is, while being arranged so that the field where soot 14 disperses may be covered, soot 14 has the magnitude which is sufficient for covering. The component of equipment can be reduced if it is made such a configuration. Of course, about this base material, to not patternize nano carbon but manufacture nano carbon, it is not necessarily required.

[0075] Moreover, even if it is not a fluid in this case, heat-resistant particles (these are collectively called a granule), such as sand, a glass ceramic, and a metal, are also possible. Furthermore, said fluid (liquid) and mixture of said heat-resistant particle are sufficient. In this case, let a container 17 be the container of the container of a granule or a fluid, and a granule. About this fluid container 17 grade, it cannot be overemphasized that it can apply about other examples, such as drawing 1 and drawing 6.

[0076] Here, a substrate 3 is removed from this fluid container, and it considers as the container which has passage of a closed system where a fluid 16 circulates through this fluid container 17. And the filtration member which has the function to collect the soot 14 containing nano carbon in the middle of the passage is prepared. If it is made such a configuration, it becomes possible to collect soot 14 continuously, and the equipment used for the easier manufacture approach and easier it can be offered. Moreover, after not installing a substrate 3, of course but making a fluid front face carry out the deposition of the soot into adhesion or a fluid, a fluid may be selected carefully and filtered and a predetermined nano carbon ingredient may be made to extract and select carefully.

[0077] According to the manufacture approach by this invention, a mass production of the soot (composite material containing nano carbon) containing nano carbon or nano carbon is possible by exchanging a substrate 3 one by one, adjusting spacing and the location of the torch electrode 10 and the arc-ed material 2. Moreover, a mass production of the soot containing nano carbon or nano carbon is attained by making it displaced relatively along with substrate 3 group, arranging the substrate 3 continuously and adjusting spacing of the torch electrode 10 and the arc-ed material 2. Furthermore, when a substrate 3 is a large area, a large area nanotube base material can be manufactured by adjusting spacing and the location of the torch electrode 10 and the arc-ed material 2, or moving substrate 3 the very thing.

[0078] Drawing 7 shows an example of the approach of forming an electron emission side in the shape of a pattern on a substrate 3. In this case, a mask 13 is installed on a substrate 3, and if soot 14 is made to deposit from on that and this mask 13 is removed, the electron emission side which presents the same pattern as a mask 13 will be acquired. Under the present circumstances, if the electrode corresponding to opening of a mask etc. is prepared in substrate top 3, it is usable as a cathode electrode etc. Moreover, if a substrate 3 is used as an insulating material and each island of a pattern is wired, respectively, independently of each island, electron emission will become possible. In case a panel mold display is manufactured, it becomes the useful manufacture approach.

[0079] In addition, a mask 13 may be installed above a substrate 3 (space between the arc-ed material 2 and a substrate 3). Moreover, in arranging a mask 13 near the arc 4, it uses what bears the elevated temperature of arcs, such as a refractory metal, ceramics, and a graphite, and a thermal shock.

[0080] Similarly, there is no limit in the substrate 3 to be used. In order to improve the electrical characteristics of a substrate 3 and soot 14 more in order to improve the adhesion of a substrate 3 and the

soot 14 deposited on the front face or, a glue line 23 may be formed on a substrate 3. Moreover, in order to protect a substrate 3 from the heat of an arc 4, a substrate 3 may be cooled at the time of manufacture. It is more desirable to have added a means to cool a substrate 3, at the time of manufacture, and to cool a substrate 3, since the direction which cooled the substrate 3 can reduce possibility that a substrate will be destroyed by heat (divided).

[0081] In the case of an AC arc or an alternating current pulse arc, spraying, spreading, plating, a coat (vacuum evaporation), or the poured-in graphite can be used for the ingredient containing the graphite which made the ingredient which contains a pure graphite, an additive, etc. as arc-ed material 2 contain, or an additive. On the other hand, in the case of a DC arc or a direct-current pulse arc, a pure graphite cannot be used, but spraying, spreading, plating, a coat (vacuum evaporation), or the poured-in graphite can be used for the ingredient containing the graphite which made the ingredient containing an additive etc. contain, or an additive.

[0082] Drawing 8 (a) - drawing 8 (c) show an example of the approach of applying, when the adhesion of a substrate 3 and soot (nano carbon) 14 is bad. Drawing 8 (a) - drawing 8 (c) are the modifications of the approach indicated to drawing 7, and it differs in that the glue line 23 is formed on the substrate 3.

[0083] By this approach, first, as shown in drawing 8 (a), the glue line 23 by which patterning was carried out is formed on a substrate 3. Various kinds of approaches, such as screen printing, can be used for formation of this glue line 23. Moreover, as an ingredient of a glue line 23, conductive pastes, such as aluminum paste and conductive C paste, are available. Next, as shown in drawing 8 (b), before those glue lines 23 harden, soot (nano carbon) 14 is made to deposit with the equipment of drawing 7.

[0084] Then, a glue line 23 is stiffened. In case a glue line 23 hardens, the soot 14 deposited on the glue line 23 is stuck with a glue line 23. Finally, if the substrate 3 whole is washed (for example, washing in cold water), as the soot 14 deposited on the substrate 3 is removed and is shown in drawing 8 (c), the soot 14 deposited on the glue line 23 will be formed in the shape of a pattern. In addition, the glue line 23 is usable as a cathode electrode or cathode wiring, when using as a source of electron emission.

[0085] As the usage of the source of electron emission of nano carbon which manufactured by the manufacture approach of this invention, a conventional diode method or a conventional triode method can be used. Especially, it is suitable for the display tube, a display panel, a light emitting device, an arc tube, a luminescence panel, etc. Furthermore, the application to the display of a complicated pattern is also possible by performing electron emission from the nano carbon generated in the specific part.

[0086] The compound soot of the nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention or nano carbon, and a metal particle can be suitably used as a hydrogen absorption object.

[0087] An example of a concrete experimental result is shown below. Drawing 9 is the photograph of the source of electron emission which manufactured in the shape of [ of TUT ] a character string using the equipment of drawing 1 and drawing 7. The substrate used as a base material is Conductivity Si. It manufactures in open atmospheric air (under atmospheric pressure) by direct-current 100A using the graphite plate (nickel and Y content: 4.2 and 1.0-mol %, board thickness:2mm, width of face of 5mm) which contained nickel/Y in arc-ed material.

[0088] In addition, also when the graphite containing activated carbon, amorphous carbon, or a catalyst metal etc. was used instead of a graphite plate, the almost same result came out. Moreover, specific gas and when rare gas was used especially, the yield of the generated nano carbon increased. From here, using rare gas checked the very effective thing.

[0089] The scanning electron microscope photograph of this deposit is shown in drawing 10. It turns out that the structure of nano size is distributing on the whole surface. In this deposit, as shown in drawing 11, the monolayer carbon nanotube, the nano horn, etc. were contained. Here, a nano horn has the configuration where the graphite sheet was rounded off in the shape of a cone, and shows the carbon nano particle which has also closed the tip in the shape of a cone (refer to reference "Pore structure of single-wall carbonnanohorn aggregates/KMurata, KKaneko, F.Kokai, KTakahashi, M.Yudasaka, S.Iijima/Chem.Phys.Lett., vol.331, and pp.14-20" (2000)).

[0090] When the electron was made to emit with firefly luminescence tubing of diode structure using this sample and the phosphor screen was irradiated, it observed visually that a phosphor screen emitted



light. The result at the time of using the graphite containing activated carbon, amorphous carbon, or an additive etc. instead of a graphite plate here and the effectiveness at the time of using specific gas were the same as that of the case of drawing 9.

[0091] Although each above-mentioned example showed the example which uses the nano carbon on a base material (substrate 3) as it is, of course, it is also possible to dissociate and collect from a base material (substrate 3), and to use as complex of nano carbon and a metal particle. Furthermore, of course, it is also possible to refine this soot and to use it as nano carbon, such as a nanotube of a simple substance.

[0092] Drawing 12 thru/or drawing 14 are manufactured using the equipment shown in drawing 1, and observes the soot collected from the base material (substrate 3) with a transmission electron microscope. Drawing 12 is photoed for a low scale factor. In drawing 12, the part where a color is thin is a carbon material, a deep part is a metal particle, and they are intermingling and condensing. It turns out that the bundle of a needle-like monolayer nanotube has projected from this condensate edge.

[0093] Drawing 13 observes another visual field for a high scale factor. Drawing 13 shows that the monolayer carbon nanotube is formed in the shape of a bundle. The monolayer carbon nanotube is growing considering a metal particle as a catalyst. Drawing 14 observes another visual field for a high scale factor further. In drawing 14, it turns out that the carbon nano horn exists.

[0094] As for the component of the sample shown in drawing 12 thru/or drawing 14, about 70-80-mol % of carbon, 2-10-mol % of oxygen, 1-5-mol % of an yttrium and (Y), and 4 - 20-mol % of nickel (nickel) are contained. Moreover, 1-30-mol% is a monolayer nanotube, and 0.1-5-mol% is a nano horn. Furthermore, the 0.1-5-mol% multilayer nanotube was also observed again. The remaining carbon components are a carbon nano particle and amorphous-like carbon.

[0095] The nano carbon or nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention, and the compound soot (composite material) containing a metal particle can be used for occlusion objects, such as hydrogen. When the rate of hydrogen absorption of the soot shown in drawing 12 thru/or drawing 14 was measured with the volumetric method, it was 1 - 10wt% with ordinary temperature 30 atmospheric pressure. Moreover, in ordinary temperature ordinary pressure, it was 0.1 - 1wt%. The value beyond this is expected by optimizing manufacture conditions. For this reason, this soot itself is suitable for the soot containing the nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention on occlusion objects, such as hydrogen. Furthermore, if it adds, it has the space where an amorphous carbon particle can also carry out occlusion of the hydrogen. Moreover, since metal components, such as nickel and Y, are also hydrogen absorption nature, it is suitable for occlusion objects, such as hydrogen. Therefore, the activity which separates nano carbon from this soot specially is not necessarily required.

[0096] The nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention has the description that a multilayer carbon nanotube, a carbon nano horn, a carbon nano particle, amorphous-like carbon, and fullerene are contained in soot at a monolayer nanotube and coincidence. For this reason, if the activity which separates nano carbon from this soot is done, it is possible to use as nano carbon which consists of one kind or two or more kinds of things. Here, in order to separate and refine nano carbon from soot, approaches, such as removal of the giant particle by the screen and centrifugal separation, removal of the amorphous component by overheating oxidation, and removal of the metal component by the acid, alkali, the aqua regia, and inverse aqua regia, can be used.

[0097] In addition, about a multilayer carbon nanotube, when a graphite is used for a torch electrode, it exists. This is because the multilayer carbon nanotube compounded in the graphite torch electrode surface is blown away and it mixes into soot. CN nanotube, CN nano fiber, and CN nano particle are manufactured by using nitrogen for shielding gas. B is put into the carbon electrode also about the BCN nanotube, the BCN nano fiber, and the BCN nano particle, and it is manufactured by using nitrogen for shielding gas. Soot is the mixture of two or more sorts of nano carbon.

[0098] Moreover, about the compound or the mixed soot (the compound or charge of an admixture) containing nano carbon and a metal particle, since it is not only the metal which is added as an additive (spreading), it serves as an additive particle which contains a metal particle strictly. The magnitude of

this metal particle is a maximum of 1 micrometer (up to additive size maximum 10micrometer of a dimension) at about 1nm - a type target. The quality of the material serves as an additive constituent, its carbide, etc. According to the elevated temperature of an arc, it atomizes and a metal particle is produced melting and evaporation, and by condensing by the cooling process. In the case of a single additive, a metal particle exists in the state of a simple substance or carbide. Moreover, in the case of two or more additives, it exists in the state of a simple substance, alloys, and those carbide.

[0099] Drawing 15 is drawing showing the equipment for measuring the electron emission characteristic of the source of electron emission. It is for measuring and comparing the electron emission characteristic of nano carbon, the source of electron emission (electron emission component) which used the soot 14 containing a metal particle as an electron emission ingredient, and the conventional source of electron emission which used the monolayer carbon nanotube as an electron emission ingredient. In drawing 15, opposite arrangement of a substrate (cathode substrate) 3 and the anode substrate 103 is carried out into the vacuum chamber 100. On the substrate 3, laminating formation of the layer (emitter layer) of the cathode electrode 101 and soot 14 is carried out. The anode electrode (\*\*\*\*\* electrode) 102 is formed on the anode substrate 103. The distance between a substrate 3 and the anode substrate 103 is set as 100 micrometers. Moreover, between the cathode electrode 101 and the anode electrode 102, series connection of DC power supply 104 and the ammeter 105 is carried out.

[0100] Drawing 16 is data which compared nano carbon and the electron emission characteristic of the source of electron emission which used the soot 14 containing a metal particle as an electron emission ingredient with the electron emission characteristic of the source of electron emission which used the monolayer carbon nanotube as an electron emission ingredient instead of soot 14 using the measuring device of drawing 15. Here, a monolayer carbon nanotube is manufactured by the conventional vacuum arc discharge method. As shown in drawing 16, an early standup property is also known by that the source of electron emission using the soot 14 (nano carbon) manufactured in atmospheric air is equal as compared with the source of electron emission which used the monolayer carbon nanotube manufactured in the conventional vacuum, and shows the almost equivalent electron emission characteristic.

[0101] The nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention can be used for the mixture to the mixture to a rechargeable battery electrode, a rechargeable battery electrode, and a fuel cell electrode, and a rechargeable battery electrode. The nano carbon manufactured by the manufacture approach of this invention can be used as mixture to rubber, plastics, resin, the ceramics, steel, concrete, etc. By mixing this nano carbon into these ingredients, reinforcement, thermal conductivity, electric conductivity, etc. are improvable.

[0102] Moreover, in each above-mentioned example, although the plate-like thing was used as a configuration of a base material (substrate 3), column-like things and spherical things, such as the shape of a cylinder and a prismatic form, may be used.

[0103] Similarly, although the thing (conductive substrate) of Conductivity Si was used as the quality of the material of a base material (substrate 3) in each above-mentioned example, it is also possible to use conductive substrates, such as insulating substrates, such as glass and a ceramic, an insulating substrate in which the insulator layer was formed on the conductive substrate front face, and a metal, the conductive substrate in which the electric conduction film was formed on the insulating substrate front face, etc. Moreover, it is also possible to use flexible members, such as a film, besides a substrate. Furthermore, to arrange near the generating field of arc discharge, it is necessary to use a base material equipped with thermal resistance.

[0104]

[Effect of the Invention] According to this invention, the very easy manufacture approach, the patternizing approach, and manufacturing installation (patternizing equipment is included) of nano carbon can be offered. Moreover, manufacture can offer the manufacture approaches, such as a source of electron emission (substrate for the sources of electron emission), hydrogen absorption material, etc. using easy carbon system nano ingredient and it in which continuation mass production method is possible, the patternizing approach, and a manufacturing installation. Furthermore, one place of

arbitration or two or more places can be provided with the approach and patternizing (manufacture) equipment which patternize a nano carbon group easily in the shape of [ of arbitration ] a pattern (manufacture) again.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

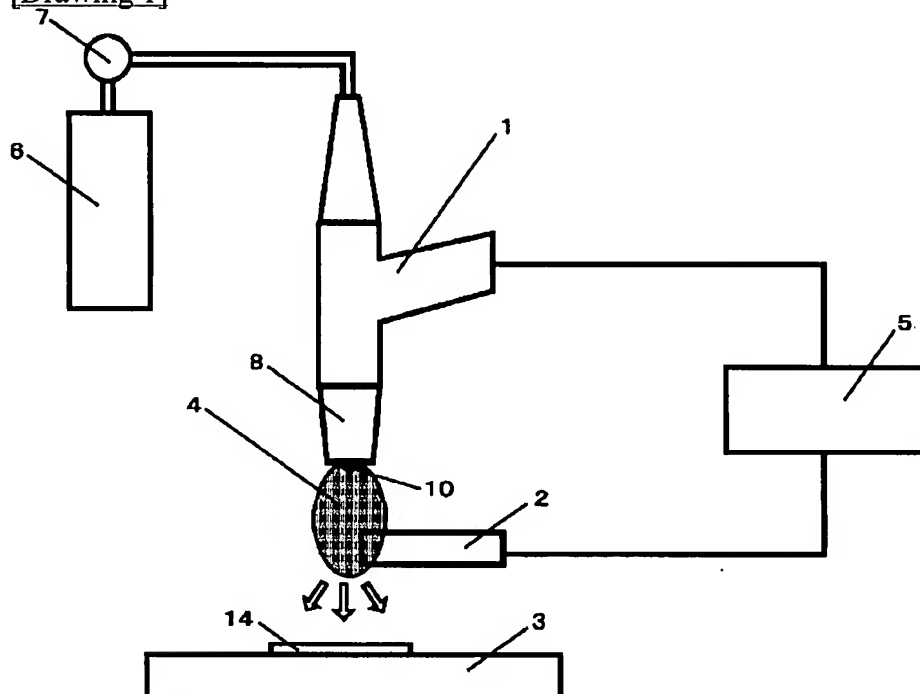
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

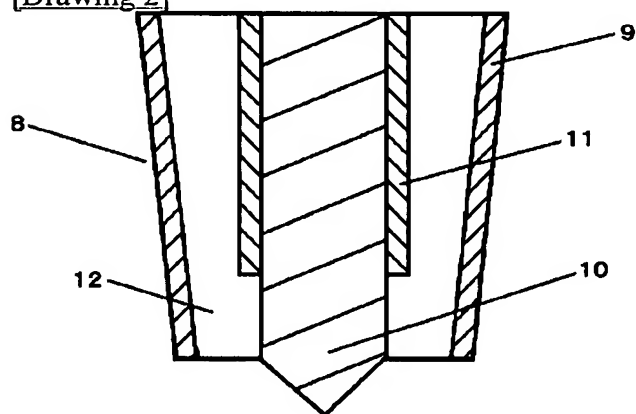
DRAWINGS

---

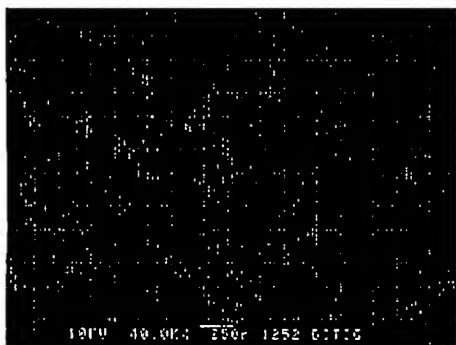
[Drawing 1]



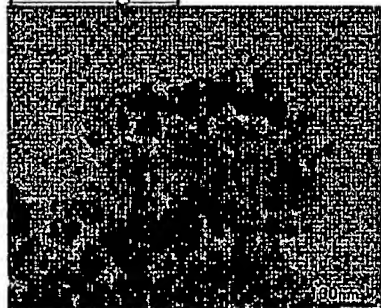
[Drawing 2]



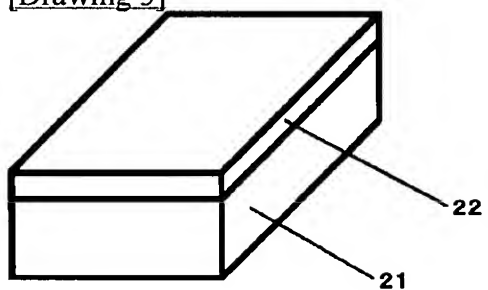
[Drawing 10]



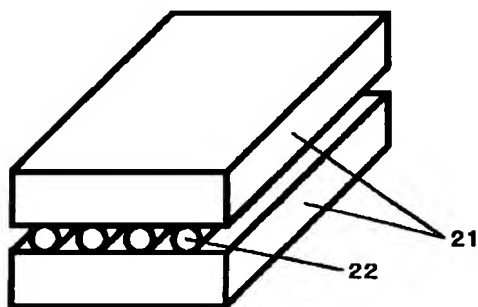
[Drawing 12]



[Drawing 3]

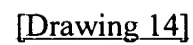
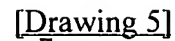


(a)



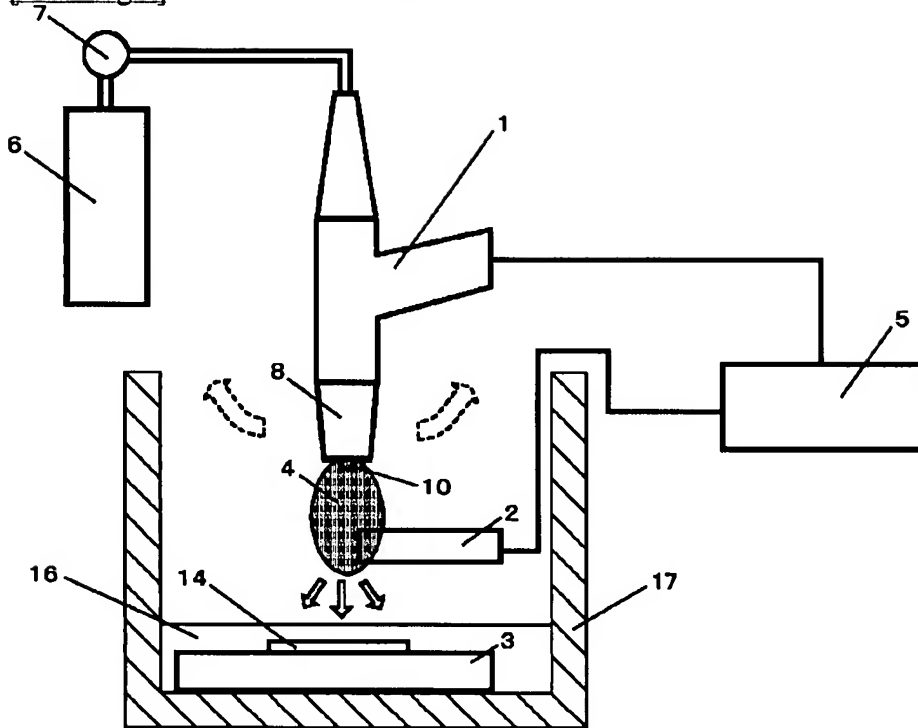
(b)

[Drawing 4]

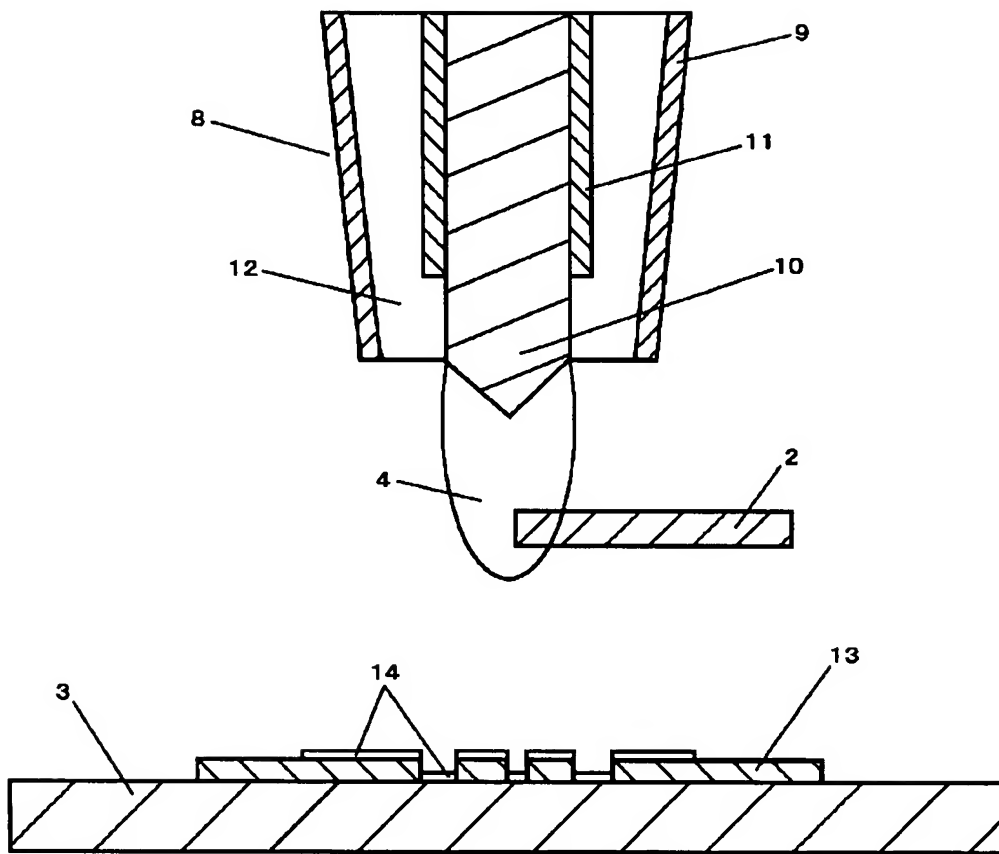




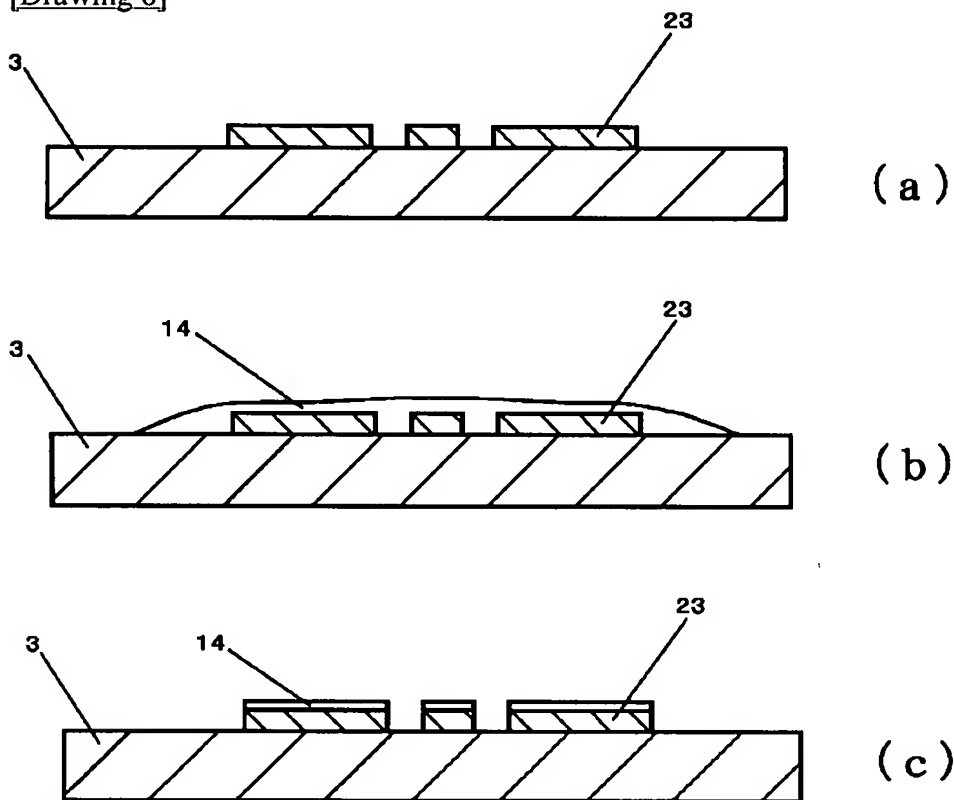
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]

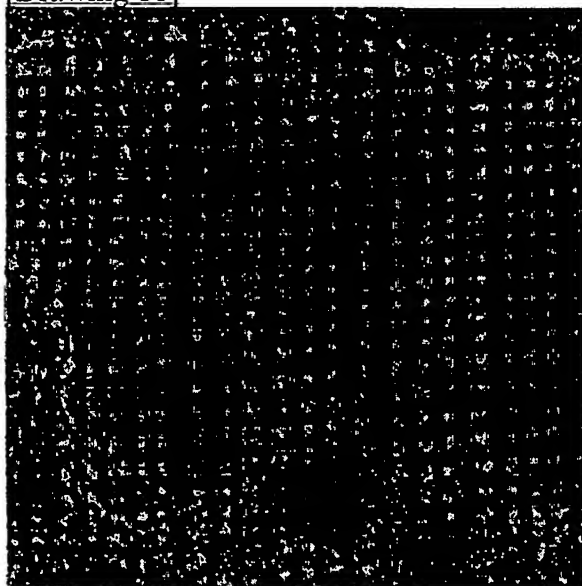


[Drawing 9]





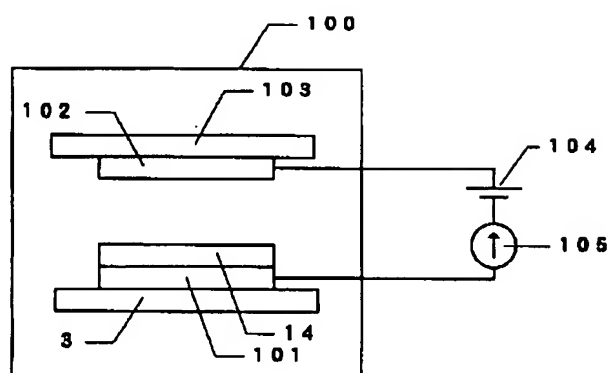
[Drawing 11]



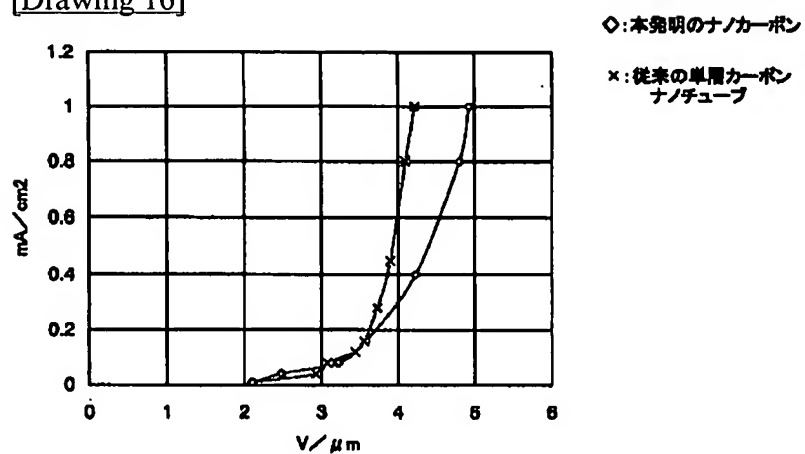
[Drawing 13]



[Drawing 15]



[Drawing 16]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348108

(P2002-348108A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002.12.4)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>    | 識別記号  | F I           | テームト (参考)         |
|-------------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 1 B 31/02                 | 1 0 1 | C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 F 4 G 0 4 6 |
| B 8 2 B 3/00                  |       | B 8 2 B 3/00  | 5 C 0 3 1         |
| H 0 1 J 1/304                 |       | H 0 1 J 9/02  | B 5 C 1 2 7       |
| 9/02                          |       | 29/04         | 5 C 1 3 5         |
| 29/04                         |       | 1/30          | F                 |
| 審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 17 頁) |       |               |                   |

(21) 出願番号 特願2002-44554 (P2002-44554)

(22) 出願日 平成14年2月21日 (2002.2.21)

(31) 優先権主張番号 特願2001-68413 (P2001-68413)

(32) 優先日 平成13年3月12日 (2001.3.12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(71) 出願人 500208531

滝川 浩史

愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原1番地の3

(1-104)

(72) 発明者 滝川 浩史

愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原1番地の3

(1-104)

(72) 発明者 日比 眞彦

愛知県豊橋市曙町字南松原160番地 (B-

303)

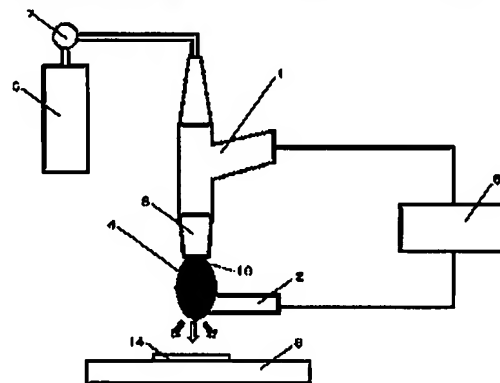
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノカーボンの製造方法及びその方法を用いて製造されたナノカーボン及びナノカーボンと金属微粒子を含む複合材料又は混合材料、ナノカーボンの製造装置、ナノカーボンのパターン化方法

(57) 【要約】

【課題】プロセス容器等を必ずしも必要とせず、溶接用アークトーチ若しくは類似した構造を持つ装置を用いたアーク放電によって、炭素を主成分とした被アーク材を蒸発させてすすを発生させ、そのすすを基板上に垣持して電子放出源を作成するための方法を提供し、その製造装置を提供するものである。

【解決手段】第1電極であるアークトーチ1のトーチ電極10と、第2電極である黒鉛板を用いた被アーク材2を対面配置する。トーチ電極10と被アーク材2端部との間に電位を印加してアーク放電を発生させ、アーク放電にさらされた被アーク材2端部の黒鉛を蒸発させてすすを発生させる。この発生したすすを、パターン化された開口部を有するマスクを介して、アーク放電領域に対面した基板の表面に被覆させる。



(2)

特開2002-348108

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極と、大気中又は空気中で対向配置する工程と、

前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、

前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程と、前記ナノカーボンを含むすすを回収する工程を備えたことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

【請求項2】前記第1電極が、アークトーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程を備えたことを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項3】前記アーク放電の発生領域に対向させて基材を配置し、前記ナノカーボンを含むすすを該基材を介して回収する工程を備えたことを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項4】前記アーク放電の発生領域に対向させて流体又は粒状体を配置し、前記ナノカーボンを含むすすを該流体又は粒状体を介して回収する工程を備えたことを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項5】前記第1電極と前記第2電極のなす角度は、45度乃至135度の範囲であることを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項6】前記すすは、単層カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、多層カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノ粒子、CNナノチューブ、CNナノファイバ、CNナノ粒子、BCNナノチューブ、BCNナノファイバ、BCNナノ粒子、フラーレン、若しくはこれらの混合物からなるナノカーボン材料を含むことを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項7】前記すすは、ナノカーボンと金属微粒子を含む複合又は混合すすであることを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項8】前記第2電極の炭素材料は、黒鉛又は活性炭又はアモルファスカーボン、添加物を含有又は内蔵している黒鉛又は活性炭又はアモルファスカーボン、若しくは添加物が表面の一部分或いは全部に散布、塗布、メッキ若しくはコートされている黒鉛又は活性炭又はアモルファスカーボンを用いることを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項9】前記添加物は、Li、B、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、W、Os、Pt、若しくはこれらの酸化物又は窒化物又は炭化物又は硫化物又は塩化物又は硫

2

酸化合物又は硝酸化合物、若しくはそれらの混合物であることを特徴とする請求項8記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項10】前記アーク放電を直流又は直流パルスで運転し、前記第2電極をアーク放電の陽極とすることを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項11】前記アーク放電を交流又は交流パルスで運転することを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項12】前記第2電極の端部又は凹部又は凸部の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させることを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項13】前記アーク放電の発生領域に特定ガス又は空気を供給しながら、前記アーク放電を行うことを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項14】前記特定ガスは、Ar、Heなどの希ガス、窒素ガス、炭酸ガス、酸素ガス、水素ガス若しくはこれらの混合ガスであることを特徴とする請求項12記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項15】前記第1電極は、黒鉛、W（タングステン）、Mo（モリブデン）若しくは、Ni（ニッケル）などの高融点金属を主成分とすることを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項16】請求項1記載の方法を用いて製造されたナノカーボン。

【請求項17】請求項1記載の方法を用いて製造されたナノカーボンと金属微粒子を含む複合又は混合材料。

【請求項18】第1電極と、炭素材料又は添加物を含有している炭素材料又は添加物が表面に形成されている炭素材料を主成分とする第2電極と、大気中又は空気中で所定間隔に保持してなる電極と、

前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、該アーク放電により前記炭素材料を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させるための電源からなるアーク発生手段と、

前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給する特定ガス供給手段と、

前記すすを回収する回収部材を備えたことを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項19】前記第1電極は、アークトーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させる移動手段を更に有し、

前記トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記トーチ電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、該アーク放電により前記第2電極の端部又は凹部又は凸部の前記炭素材料を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させることを特徴とする請求項18記載のナノカーボンの製造装置。

(3)

特開2002-348108

3

【請求項20】前記回収部材は、基材であり、該基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて保持する保持手段を更に有し、前記ナノカーボンを含むすすを該基材を介して回収することを特徴とする請求項18記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項21】前記回収部材は、流体又は粒状体であり、該流体又は該粒状体を前記アーク放電の発生領域に対向させて配置する流体又は粒状体の容器を更に有し、前記ナノカーボンを含むすすを該流体又は該粒状体を介して回収することを特徴とする請求項18記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項22】前記流体は、水又はアーク放電発生温度以下で流動性のある液体又は油状流体であることを特徴とする請求項21記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項23】少なくとも前記第1電極と前記第2電極と両電極間で発生したアーク放電の発生領域を覆う被覆部材を備えることを特徴とする請求項18記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項24】第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中又は空気中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程と、パターン化された開口部を有するマスクを表面又は上方に配置した基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて配置し、前記ナノカーボンを含むすすを該開口部に対応する該基材表面に被覆させる工程を備えたことを特徴とするナノカーボンのパターン化方法。

【請求項25】前記基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて流体中に配置し、該流体中で前記ナノカーボンを含むすすを前記開口部に対応する前記基材表面に被覆させる工程を備えたことを特徴とする請求項24記載のナノカーボンのパターン化方法。

【請求項26】第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中又は空気中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程と、パターン化された接合層を表面に有する基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて配置し、前記ナノカーボンを含むすすを少なくとも該接合層に被覆させる工程を備えたことを特徴とするナノカーボンのパターン化方法。

【請求項27】前記第1電極が、アークトーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記第2電極の端部又は凹部又は

4

凸部の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程を備えたことを特徴とする請求項24又は26記載のナノカーボンのパターン化方法。

【請求項28】請求項24又は請求項26記載の方法を用いて製造されたパターン化されたナノカーボン基材。

【請求項29】請求項28記載のパターン化されたナノカーボン基材を用いることを特徴とする電子放出源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ナノカーボンの製造方法及びその方法を用いて製造されたナノカーボン及びナノカーボンと金属微粒子を含む複合材料又は混合材料、ナノカーボンの製造装置、ナノカーボンのパターン化方法及びその方法を用いてパターン化されたナノカーボン基材及びそのパターン化されたナノカーボン基材を用いた電子放出源に関する。特に、炭素を主成分としたナノスケール（ $10^{-9} \sim 10^{-6}$  m）サイズの粒子で構成される電子放出源、或いは水素等のガス吸蔵体の製造方法等に好適なものである。

【0002】

【従来の技術】以下、電子放出源を例として説明を行うことにする。電界電子放出源は、加熱を必要とした熱電子放出源と比べて、省エネルギーで長寿命である。現在、電界電子放出源の材料には、Si（シリコン）等の半導体、Mo（モリブデン）、W（タングステン）のような金属の他、ナノチューブに代表されるナノスケールサイズの炭素材料等（以後、炭素系ナノ材料）がある。中でも、炭素系ナノ材料は、それ自体が電界を集中させるのに十分なサイズとシャープさを持ち、比較的化学的に安定で、機械的強度も優れているという特徴を呈するため、電界電子放出源として有望である。

【0003】従来の炭素系ナノ材料の代表であるナノチューブの製造方法には、レーザアブレーション法、不活性ガス中の黒鉛電極間のアーク放電法、炭化水素ガスを用いたCVD（Chemical Vapor Deposition）法などがある。中でも、アーク放電法で製造したナノチューブは、原子配列の欠陥が少なく、電界電子放出源には好適である。

【0004】従来のアーク放電法のプロセスは、以下のとおりである。二つの黒鉛電極を容器内に対向して配置した後、容器を一旦排気し、その後不活性ガスを導入し、アークを発生させる。アークの陽極は激しく蒸発し、すすを発生させ、また陰極表面に堆積する。数分以上アーク放電を継続させ、その後装置を大気開放して、陰極堆積物を取り出す。陰極堆積物は、ナノチューブを含むソフトコアとナノチューブを含まないハードシェルとで構成されている。なお、陽極に触媒金属を含有した黒鉛を用いた場合、すす中にナノチューブが存在する。ソフトコア若しくはすすからナノチューブを取り出し、

(4)

特開2002-348108

5

そのナノチューブを基板に坦持して電子放出源とする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来のアーク放電法におけるナノチューブ等の炭素系ナノ材料及び該炭素系ナノ材料からなる電子放出源製造の課題点は、以下のとおりである。

【0006】ナノ材料生成時に、真空容器、真空排気装置、不活性ガス導入装置が必要であり、装置コストが比較的高い。また、排気、大気解放を繰り返さなければならず、工程が長い。それから、プロセス終了後、除塵堆積物の回収若しくはすすの回収、更には装置の清掃を毎回行わなければならないため、連続大量生産には不向きである。更にまた、この方法で生成した炭素系ナノ材料を用いて電子放出素子を作成するためには、ソフトコアとハードシェルとの分離、すすからの分離、精製、基板への坦持など更に多くの工程が必要である。

【0007】本発明は、プロセス容器等を必ずしも必要とせず、溶接用アークトーチ若しくは類似した構造を持つ装置を用いたアーク放電によって、炭素を主成分とした炭アーク材を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させ、そのすすを回収するための方法を提供し、その製造装置を提供するものである。同様に、そのすすを基板上に坦持して電子放出源（ナノカーボンを電子放出源として使用する）を作成するための方法を提供し、その製造装置を提供するものである。

【0008】また、その製造回収を容易にするために、放電周囲領域またはすす飛散部周囲に基材が存在し、その基材に被着したすすを基材を介して回収する方法を提供し、その製造装置を提供するものである。同様に、放電周囲領域またはすす飛散部周囲に流体（液体）が存在し、その流体に分散・溶解したすすを流体を介して回収する方法を提供し、その製造装置を提供するものである。同様に、放電周囲領域またはすす飛散部周囲に粒状体が存在し、その粒状体に被着又は分散したすすを流体を介して回収する方法を提供し、その製造装置を提供するものである。更に、回収したナノカーボン又はナノカーボンと金属微粒子との複合すす（複合材料）は、水素吸蔵材としても利用できる。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載されたナノカーボンの製造方法は、第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中又は真空中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程と、前記ナノカーボンを含むすすを回収する工程を備えたことを特徴としている。

【0010】請求項2に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法におい

6

て、前記第1電極が、アークトーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程を備えたことを特徴としている。

【0011】請求項3に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記アーク放電の発生領域に対向させて基材を配置し、前記ナノカーボンを含むすすを該基材を介して回収する工程を備えたことを特徴としている。

【0012】請求項4に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記アーク放電の発生領域に対向させて流体又は粒状体を配置し、前記ナノカーボンを含むすすを該流体又は該粒状体を介して回収する工程を備えたことを特徴としている。

【0013】請求項5に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記第1電極と前記第2電極のなす角度は、45度乃至135度の範囲であることを特徴としている。

【0014】請求項6に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記すすは、単層カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、多層カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノ粒子、CNナノチューブ、CNナノファイバ、CNナノ粒子、BCNナノチューブ、BCNナノファイバ、BCNナノ粒子、フラーレン、若しくはこれらの混合物からなるナノカーボン材料を含むことを特徴としている。

【0015】請求項7に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記すすは、ナノカーボンと金属微粒子を含む複合又は混合すす（複合体又は混合体）であることを特徴としている。

【0016】請求項8に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記第2電極の炭素材料は、黒鉛又は活性炭又はアモルファスカーボン、添加物を含有又は内蔵している黒鉛又は活性炭又はアモルファスカーボン、若しくは添加物が表面の一部分或いは全部に散布、塗布、メッキ若しくはコートされている黒鉛又は活性炭又はアモルファスカーボンを用いることを特徴としている。

【0017】請求項9に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項8記載のナノカーボンの製造方法において、前記添加物は、Li、B、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Y、Zr、Nb、Mo、Rh、Pd、In、Sn、Sb、La、Hf、Ta、W、Os、Pt、若しくはこれらの酸化物又は窒化物又は炭化物又は硫化物又は塩化物又は硫酸化合物又は

(5)

特開2002-348108

7

8

硝酸化合物、若しくはそれらの混合物であることを特徴としている。

【0018】請求項10に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記アーク放電を直流又は直流パルスで運転し、前記第2電極をアーク放電の陽極とすることを特徴としている。

【0019】請求項11に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記アーク放電を交流又は交流パルスで運転することを特徴としている。

【0020】請求項12に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記第2電極の端部又は凹部又は凸部の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを発生させることを特徴としている。

【0021】請求項13に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記アーク放電の発生領域に特定ガス又は空気を供給しながら、前記アーク放電を行うことを特徴としている。

【0022】請求項14に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項13記載のナノカーボンの製造方法において、前記特定ガスは、Ar、Heなどの希ガス、窒素ガス、炭酸ガス、酸素ガス、水素ガス若しくはこれらの混合ガスであることを特徴としている。

【0023】請求項15に記載されたナノカーボンの製造方法は、請求項1記載のナノカーボンの製造方法において、前記第1電極は、黒鉛、W（タングステン）、Mo（モリブデン）若しくは、Ni（ニッケル）などの高融点金属を主成分とすることを特徴としている。

【0024】請求項16に記載されたナノカーボンは、請求項1記載の方法を用いて製造されたことを特徴としている。

【0025】請求項17に記載されたナノカーボンと金属微粒子を含む複合又は混合材料（複合又は混合す）は、請求項1記載の方法を用いて製造されたことを特徴としている。

【0026】請求項18に記載されたナノカーボンの製造装置は、第1電極と、炭素材料又は添加物を含有している炭素材料又は添加物が表面に形成されている炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中又は空気中で所定間隔に保持してなる電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、該アーク放電により前記炭素材料を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させるための電源からなるアーク発生手段と、前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給する特定ガス供給手段と、前記すすを回収する回収部材を備えたことを特徴としている。

【0027】請求項19に記載されたナノカーボンの製

造装置は、請求項18記載のナノカーボンの製造装置において、前記第1電極は、アークトーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させる移動手段を更に有し、前記トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記トーチ電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、該アーク放電により前記第2電極の端部又は凹部又は凸部の前記炭素材料を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させることを特徴としている。

【0028】請求項20に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項18記載のナノカーボンの製造装置において、前記回収部材は、基材であり、該基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて保持する保持手段を更に有し、前記ナノカーボンを含むすすを該基材を介して回収することを特徴としている。

【0029】請求項21に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項18記載のナノカーボンの製造装置において、前記回収部材は、流体又は粒状体であり、該流体又は該粒状体を前記アーク放電の発生領域に対向させて配置する流体又は粒状体容器を更に有し、前記ナノカーボンを含むすすを該流体又は該粒状体を介して回収することを特徴としている。

【0030】請求項22に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項21記載のナノカーボンの製造装置において、前記流体は、水又はアーク放電発生温度以下で流動性のある液体又は油状流体であることを特徴としている。

【0031】請求項23に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項18記載のナノカーボンの製造装置において、少なくとも前記第1電極と前記第2電極と両電極間で発生したアーク放電の発生領域を覆う被覆部材を備えることを特徴としている。

【0032】請求項24に記載されたナノカーボンのパターン化方法は、第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中又は空気中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程と、パターン化された開口部を有するマスクを表面又は上方に配置した基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて配置し、前記ナノカーボンを含むすすを該開口部に対応する該基材表面に被着させる工程を備えたことを特徴としている。

【0033】請求項25に記載されたナノカーボンのパターン化方法は、請求項24記載のナノカーボンのパターン化方法において、前記基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて流体中に配置し、該流体中で前記ナノカーボンを含むすすを前記開口部に対応する前記基材表面に被着させる工程を備えたことを特徴としている。

【0034】請求項26に記載されたナノカーボンのパ

(6)

特開2002-348108

9

ターン化方法は、第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中又は空気中で対向配置する工程と、前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程と、パターン化された接着層を表面に有する基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて配置し、前記ナノカーボンを含むすすを少なくとも該接着層に接着させる工程を備えたことを特徴としている。

【0035】請求項27に記載されたナノカーボンのパターン化方法は、請求項24又は26記載のナノカーボンのパターン化方法において、前記第1電極が、アークトーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記第2電極の端部又は凹部又は凸部の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程を備えたことを特徴としている。

【0036】請求項28に記載されたパターン化されたナノカーボン基材は、請求項24又は請求項26記載の方法を用いて製造されたことを特徴としている。

【0037】請求項29に記載された電子放出源は、請求項28記載のパターン化されたナノカーボン基材を用いることを特徴としている。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基いて詳細に説明する。なお、本発明は図示の構成に限定されるわけではなく、様々な設計変更が可能であることは勿論である。

【0039】本発明では、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノ粒子（ナノホーンを含む）、CNナノチューブ、CN（ナノ）ファイバ、CNナノ粒子、BCNナノチューブ、BCN（ナノ）ファイバ、BCNナノ粒子、フラーレン、若しくはこれらの混合物などをまとめて、ナノカーボン材料と呼ぶことにする。また、本発明のナノカーボン材料を含むすすは、カーボンのみ若しくはカーボン以外にも少なくとも金属微粒子を含むものである。

【0040】図1は、本発明の一実施形態であるナノカーボンの製造方法、ナノカーボンのパターン化方法、ナノカーボン及びナノカーボンと金属微粒子の複合材料（複合すす）、ナノカーボン基材及び電子放出源の製造方法に使用する製造装置（パターン化装置を含む）である。

【0041】本実施形態は、大気中（又は大気圧中）又は空気中又は所定ガス雰囲気中において、汎用のTIG等の溶接用アークトーチ（不活性ガスアーク溶接）及び電極（溶接電極）を用い、被アーク材の端部等に対し、アーク放電を例えば短時間発生させ、被アーク材を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させ、そのすすを

10

回収部材（捕集部材）の一例である基材上に堆積等させるものである。ここで、空気とは、大まかには窒素：酸素＝4：1のガス組成のものを含む。また、空気中とは、例えば、0.5～1.5気圧（50kPa～150kPa）程度を含むものである。

【0042】TIG溶接は、通常不活性ガス被包中で非消耗のW（タングステン）電極と母材との間にアーク放電を発生させ、必要な場合には別に充填金属を加えて行う溶接法である。

【0043】図1に示すように、本発明の製造装置は、第1電極とするトーチ電極10を有する溶接用のアークトーチ1と、前記アークトーチ1に対向して配置された第2電極とする被アーク材2と、前記アークトーチ1と前記被アーク材2との間に電圧を印加（例えば、接触点弧、高電圧印加、高周波印加等があげられる）してアーク4を発生させ被アーク材2を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる溶接用の電極5と、前記アーク4に対向して配置すると共に、前記すすを堆積させる回収部材とするガラス等の基板（基材）3と、前記アークトーチ1に特定ガスを供給するガス供給源であるガスボンベ6と、前記ガスボンベ6からの特定ガスの流量を調整するガス調整器及び流量計7から構成される。トーチ電極10と、炭素材料を主成分とする被アーク材2は、大気中又は空気中で対向配置されている。また、8はアークトーチ1の先端部を示す。14は、基板3に堆積したすすを示す。

【0044】図2は、図1に示したナノカーボンの製造装置におけるアークトーチ1の先端部8の拡大断面図である。図2に示すように、アークトーチ1の先端部8は、アークトーチ1のノズル9と、第1電極とするタングステン等からなるトーチ電極10と、前記トーチ電極10を保持する電極ホルダ11と、前記ノズル9と前記電極ホルダ11の間の空間であって、前記アークトーチ1と前記被アーク材2との間で発生したアーク4（アーク放電の発生領域）に供給される被包ガス12の流路から構成される。

【0045】汎用のTIG溶接用電極5は、アークトーチ1に特定ガス12を流す仕組みになっており、通常Ar（アルゴン）ガスを供給する。ナノカーボンの製造において、使用するガスの種類は特に限定されず、Ar、He（ヘリウム）などの希ガス、空気、N<sub>2</sub>（窒素）ガス、CO<sub>2</sub>（二酸化炭素）等の炭酸ガス、O<sub>2</sub>（酸素）ガス、H<sub>2</sub>（水素）ガス、若しくはこれらの混合ガスなどを流して差し支えない。また、何も流さなくても良い。但し、アークトーチ1にはガス12を流した方がより好ましい。

【0046】特に、希ガスを使用した場合には、ナノカーボンと希ガスとが化学反応を生じないことから、生成されたナノカーボンが破壊される可能性が少ないため、希ガスを使用するのが最も好ましい。即ち、大気中で



(7)

特開2002-348108

11

は、ナノカーボンと大気中の酸素などが化学反応（燃焼する）を生じる可能性、即ち、生成されたナノカーボンがガス化又は変質する可能性が高いことから、希ガスを使用して、この反応を防ぐことは非常に効果的である。また、十分なシールドガス12を流せば、陰極堆積物が第1電極（陰極）に堆積することを防止できる。仮に、このシールドガス12が少ないと堆積が発生して、第1電極の形状を変形させてしまう場合がある。この場合、アーク放電を不安定にになってしまうことになる。

【0047】従って、基本的に容器は必要ないが、作業場所の清浄を保つため、不活性ガス中で行いたい場合、あるいは風などに起因される対流の影響を防ぎたい場合などには、被包手段である簡単な容器内（真空容器や加圧容器でも良い。また、密閉型の容器でも開放型の容器でも良い）に作業部を含む装置全体を入れても良い。容器（外容器）内の圧力は特に限定されないが、操作性の面からは大気圧前後が良い。ここで、大気圧前後とは、例えば、0.9～1.1気圧（90kPa～110kPa）程度を含む。同様に、大気とは、一般に、主天体を取り巻く気体のガスであり、主に地球のものを言う。地球では、窒素と酸素を主成分とし、他に二酸化炭素、ネオン、ヘリウム、メタン、水素などを少量含む混合物である。また、水蒸気も含んでいる。

【0048】通常のTIG溶接では、トーチ電極10にトリウム入りW電極あるいはセリウム入りW電極が利用される。ナノカーボンの製造においては、それらの電極を利用しても良いが、Wの溶融微粒子が電子放出源に付着するのを避けるため、純黒鉛をトーチ電極10に用いた方がよい。また、トーチ電極に、Mo若しくはNiなどの高融点金属を主成分とする材料を使用してもよい。トーチ電極10の直径は特に限定されないが、汎用のトーチを利用するには、1～7mm程度が良い。

【0049】更に、汎用のTIG溶接トーチのように、金属製電極ホルダ11は水冷されることが望ましい。大面積ナノカーボン基材の製造、或いはナノカーボン若しくはナノカーボン基材の連続的大量生産のため、アーク4を連続的に（或いは間欠的に）長時間発生させた場合、第1電極であるトーチ電極10および電極ホルダ11が加熱され過ぎてしまう。その結果、トーチ電極10の消耗が激しくなり、また、電極ホルダ11自体が破損する可能性が生じる。アークトーチ1にガス12（特定ガス）を流す等により電極ホルダ11が冷却されれば、電極ホルダ11自体が加熱によって破損することは無くなり、更に、トーチ電極10も電極ホルダ11で冷却されるため、電極の消耗が抑制される。

【0050】アーク電流は、直流、直流パルス、交流及び交流パルスが利用できるが、すす14をより多く発生させるためには、直流又は直流パルスが良い。直流若しくは直流パルスを使用した場合、交流及び交流パルスを使用した場合（被アーク材2に陰極点が交替的に形成さ

12

れる）に比べて、蒸発箇所の温度が高く、且つ加熱領域が広いので、蒸発が盛んになる。よって、アーク電流に直流若しくは直流パルスを使用した方がより好ましい。アーク電流の値は5A～500Aの広い範囲で利用できる。被アーク材を破壊しないためには、30A～300Aが適当である。被アーク材の蒸発を高速にかつ十分に発生させるには、100～300Aがより好ましい。アークをパルス電流で運転する場合、その周波数は限定されないが、汎用電源の衰減から見て、1Hz～500Hzが適当である。

【0051】尚、すすを回収する場合には、例えば、基材となる回収板を回転させて、回転先の一箇所又は複数箇所に配置したスクレーパーで剥ぎ取る、という方法が使用できる。ここで、回収板は回転させなくても、前後進運動でも同様である。更に、すすは、回収板に付着するだけでなく、大気中（気密容器中）にも浮遊する。従って、大気中に浮遊するすすを、吸引装置およびフィルタを用いて回収すれば、より回収率を上げることができる。

【0052】TIGアークトーチの代わりに、MIG（metal-electrode-inert-gas）トーチ等を利用しても良い。また、TIGアークトーチに類似した構造を持つ装置（溶接用トーチ）、例えば、MAG（Metal-electrode-Active-Gas）、プラズマガウジング（プラズマ切断）用が利用できる。また、溶射用トーチ（プラズマスプレイ用トーチ）や、溶鉱炉用移行型アークトーチを利用してもよい。

【0053】被アーク材2は黒鉛を主成分とし、その形状及びサイズは特に限定されないが、被アーク材2の蒸発を容易にするため及び操作性の面からは、細い板状若しくは細い棒状のものが良い。例えば、アーク電流が30～300A程度の場合には、被アーク材2は、厚さ1～3mm、幅10mm程度の細い板状若しくは細い棒状のものが好ましい。更に、厚さ及び幅がある被アーク材2を使用する場合には、アーク電流を大きくする必要がある。

【0054】炭素材料を主成分とする（即ち、炭素材料を大量に含んだ）被アーク材2は、トーチ電極10の対向電極である。この炭素材料としては、黒鉛、活性炭、アモルファスカーボンなどが使用可能である。また、アーク4の熱から被アーク材2を保護する（即ち、アーク4の熱による被アーク材2の破壊される可能性を低減する）ためには、被アーク材2を冷却するため、水冷された電極台である水冷ベンチ3の上で加工すると良い。

【0055】被アーク材2はよく乾燥していても良いが、水分を含んでいても良い。但し、被アーク材2が水分を含んでいると、アーク4のエネルギーが水分の蒸発に吸収されてしまい、蒸発箇所の温度を上げ難くなるため、乾燥している方がより好ましい。逆に、被アーク

(8)

特開2002-348108

13

ク材2が濡れていたり、湿っていたり、水分を含んでいたり、水中にあったりする場合、アーク4による被アーク材2の加熱を防ぐことができる。同様に被アーク材2の加熱を防ぐためには、被アーク材2を直接水冷したり、油冷したりすることができる。また、水や炭酸ガスなどの冷却媒体を、被アーク材2に吹き付けたり、スプレーしたりすることができる。

【0056】被アーク材2は、純黒鉛でも良いが、蒸発を促進する添加物やすずのナノサイズ化の触媒となるような添加物と黒鉛とが同時に蒸発するようなものの方が良い。その添加物には、Li（リチウム）、B（ホウ素）、Mg（マグネシウム）、Al（アルミニウム）、Si（ケイ素）、P（リン）、S（硫黄）、K（カリウム）、Ca（カルシウム）、Ti（チタン）、V（バナジウム）、Cr（クロム）、Mn（マンガン）、Fe（鉄）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、Zn（亜鉛）、Ga（ガリウム）、Ge（ゲルマニウム）、As（ヒ素）、Y（イットリウム）、Zr（ジルコニウム）、Nb（ニオブ）、Mo（モリブデン）、Rh（ロジウム）、Pd（パラジウム）、In（インジウム）、Sn（スズ）、Sb（アンチモン）、La（ランタン）、Hf（ハフニウム）、Ta（タンタル）、W（タングステン）、Os（オスmium）、Pt（白金）、若しくはこれらの酸化物又は塩化物又は炭化物又は硫化物又は塩化物又は硫酸化合物又は硝酸化合物、若しくはそれらの混合物が利用できる。

【0057】添加物は、黒鉛に含有させたり、内蔵させたりできる。また、添加物を黒鉛の表面に散布、塗布、メッキ若しくはコートしても良い。更にまた、添加物を黒鉛上に載せたり、黒鉛の間に挟んでも良い。つまり、被アーク材2は、黒鉛と添加物とが同時にアーク4によって加熱されるような構造をしていれば良い。

【0058】被アーク材2を効率良く蒸発させるには、丸棒、角棒、板などの端（材料の端部または端面）若しくは穴部（貫通穴）に対してアーク放電を発生させることが好ましい。また、被アーク材2の端等以外、例えば板などの水平面（即ち、板などの中央部等）に向かってアーク4を照射する場合にも、すず14は発生する。しかし、より多量に発生させるためには、被アーク材2の端等に照射したほうがより好ましい。逆に、被アーク材2の端等以外に向かってアーク4を照射する場合には、被アーク材2に凸部や凹部などを形成して、該凸部（凹部を形成したことによる凸部を含む）等に向かってアーク4を照射したほうが好ましい。

【0059】図3（a）は、添加物22を黒鉛21の表面に散布、塗布、メッキ若しくはコートした状態、若しくは、黒鉛21からなる黒鉛板上に添加物22からなる添加物板材を載せた構造を示している。同様に、図3（b）は、添加物22の原料を黒鉛21からなる黒鉛板間に挟んだ構造を示している。

14

【0060】黒鉛21と添加物22が同時に加熱されると、蒸発温度の違いにより被アーク材2の蒸発が促進される。より詳細に述べると、黒鉛21の昇華温度よりも、添加物22、例えばNiやYの蒸発温度の方が低いので、NiやYの微粒子が黒鉛に混ざっていると、それらが黒鉛21内部で爆発的に蒸発するため、周囲の黒鉛も粉碎される。このため、被アーク材2の微粒子化（被アーク材2の蒸発）がより促進される。尚、NiやYについては、冷却過程で凝集して微粒子を形成し、その微粒子は単層カーボンナノチューブを成長させるための触媒として働くことになる。

【0061】被アーク材2端部から大量のすず14を発生させ、そのすず14を基板に堆積させるためには、アークトーチ1と被アーク材2のなす角度を45度～135度の範囲としたほうが良い。

【0062】ここで、アークトーチ1と被アーク材2のなす角度について説明する。図4は、アークトーチ1と被アーク材2のなす角度を示す図である。図4に示すように、まず、アークトーチ1のトーチ電極10の略中心軸を直線Aとする。次に、被アーク材2が線状部材、例えば断面形状が円柱や角柱などから構成される線材である場合には、線状部材の略中心軸を直線Bとする。この場合には、直線Aと直線Bのなす角度（図4では90度）を意味している。同様に、被アーク材2が板状部材、例えば直方体からなる場合には、直方体のX軸又はY軸又はZ軸の何れかが、前記の直線Bに相当する。

【0063】図5に示すように、アークトーチ1と被アーク材2とが直線状（180度）に配置されていると、すず14の放出方向が広範囲に及ぶことになる。これは、アークスポット（被アーク材2におけるアーク放電箇所）が安定せず、すず14が前後左右いろいろな方向に放出されるためである。この場合には、基板を、アーク放電領域に対向させて、予想されるすず14の放出方向を取り巻くように複数（円筒状の基板であれば1つ）配置すれば良い。

【0064】図5に示す装置は、図1に示す装置の基材に代えて、基材の機能を用いた被覆部材15を配設している。この被覆部材15は、ガラス、セラミックス、金属などからなる開放容器である。被覆部材15は、アークトーチ1のトーチ電極10と被アーク材2とアーク4を囲むように、上下の面を開放した円筒状又は角柱状の形状を有している。これにより、作業場所の清浄を保ったり、あるいは風などに起因される対流の影響を防ぐことができる。また、この被覆部材15を気密容器として、アークトーチ1と被アーク材2とアーク4を内包するようにすれば、アーク放電を不活性ガス中で行うことができる。更に、この気密容器内に装置全体を入れることも可能である。

【0065】ここで、図5に示す被覆部材15は、すず14を被覆させる基材（回収部材）である基板としての

(9)

特開2002-348108

15

機能を用いている。すなわち、すず14が飛散する領域を囲むように配置されるときに、すず14が被覆するに足る大きさを有している。このような構成にすれば、装置の構成要素を減らすことができる。勿論、基材と被覆部材を別々に設けることが可能である。尚、この被覆部材15については、図1や図6など他の実施例についても適用可能であることは言うまでもない。

【0066】アークトーチ1と被アーク材2との距離は0.1～10mmが適当である。また、被アーク材2と基板3との距離は1～50mmが適当である。図1では、被アーク材2と基板3とがほぼ平行に配置されているが、これらがなす角度は限定されず、例えば、垂直でも良い。

【0067】尚、被アーク材2の黒鉛が蒸発しても、被アーク材2を所定方向に移動可能に保持する手段を設けておけば、黒鉛の蒸発の度合いに応じて、被アーク材2とアークトーチ1のトーチ電極10との間隔を調整することが可能となる。勿論、トーチ電極10を所定方向に移動可能又はトーチ電極10と被アーク材2の両方を移動可能に保持する手段を設けておいても良い。これにより、最適な製造条件を維持すること等が可能となる。

【0068】また、被アーク材2の黒鉛が蒸発して、被アーク材2の端又は被アーク材2の突起部の形状が変形してきたら、他の端部等に移動させたり、端部が陥凹又は面状の場合には、それらに沿って、トーチ電極10と被アーク材2の片方又は両方を、所定方向に移動可能に保持する手段を設けておけば、同様に最適な製造条件を維持すること等が可能となる。更にまた、上記の移動方法2つを組み合わせると更に良い。

【0069】それから、アークトーチ1と被アーク材2との相対移動については、手動（人間の手）で行ってもよいし、アークトーチ1を3方向（即ち、被アーク材2に平行な面（X方向及びY方向）及びその面に垂直な方向（Z方向））に移動させる移動手段を有する装置を使用して自動で行っても良い。特に、例えばNC装置（数値制御装置）等を使用すれば、被アーク材2の端（材料の端部または端面）又は凹部や穴部（貫通穴）又は凸部など、被アーク材2の所望部分にアーク4を照射することが可能となる。

【0070】本発明による製造方法によれば、トーチ電極10と被アーク材2の間隔及び位置を調整しながら、基板3を順次取り替えることにより、ナノカーボン又はナノカーボンを含むすず（ナノカーボンを含む複合材料）の連続生産が可能である。また、基板3を連続的に配置しておき、トーチ電極10と被アーク材2の間隔を調整しながら、基板3群に沿って相対移動させることにより、ナノカーボン又はナノカーボンを含むすずの連続生産が可能となる。更に、基板3が大面積の場合、トーチ電極10と被アーク材2の間隔及び位置を調整するか、若しくは基板3自体を移動させることにより、大面

16

積ナノチューブ基材を製造することができる。

【0071】以上の製造方法において、アークトーチ1に流す気体として空気や窒素を利用すると、Nを含んだナノカーボン、いわゆるCNナノチューブが形成できる。また、被アーク電極として、Bを含む材料を含有した黒鉛若しくは金属炭媒（添加物）等入り黒鉛、若しくはBを含む材料を散布、塗布、メッキ又はコートした黒鉛、若しくはBを含む材料及び添加物を含む材料を散布、塗布、メッキ又はコートした黒鉛を用いると、BCNのネットワークを含んだナノカーボン、いわゆるBCNナノチューブが形成できる。同様に、雰囲気ガスや添加物を変えることにより、種々のナノカーボンが形成できる。ここで、Bはボウ素、Cは炭素、Nは窒素をそれぞれ示す。また、以上の方法によって製造したナノカーボンを含む電子放出源において、電子放出を阻害するナノ粒子を、酸化除去すると電子放出源の性能が向上する。

【0072】図6に示すように、すず14の放出方向は、前記した、アークトーチ1と被アーク材2との角度を調整することにより、制御することができる。即ち、図中の点線矢印で示す方向にアークトーチ1を傾けると、その傾きの大きさに応じて、基板3上に堆積するすず14の堆積位置を変えることが可能となる。ここで、すず14の放出方向とは、すず14が基板3上に堆積する確立が最も高い（すず14が最も厚く堆積する）領域を指し示す。また、アーク4と基板3との成す角度を調整することにより、同様な制御が可能である。

【0073】図6に示す装置は、図1に示す基材に加えて、自然水やシリコンオイルや油（アーク放電発生温度以下で流動性のある油）などからなる流体（液体）16と該流体16を収納し、ガラス、セラミックス、金属などからなる開放容器である流体の容器17を、すず14が飛散する領域に配設している。そして、流体の容器17は、内部に収納した流体16中に、更に基板3を収容している。尚、流体としては、上記以外にも、水溶液・ドライアイス・液体窒素・液体ヘリウム等の低温冷媒が使用できる。

【0074】更に、この流体容器17は、アーク4を囲むように、上面を開放した円筒状又は角柱状の容器である。これにより、作業場所の汚染を保ったり、あるいは風などに起因される対流の影響を防ぐ被覆部材としての機能を兼用している。すなわち、すず14が飛散する領域をカバーするように配置されるときに、すず14が被覆するに足る大きさを有している。このような構成にすれば、装置の構成要素を減らすことができる。勿論、この基材については、ナノカーボンのパターン化を行わず、ナノカーボンを製造する場合には、必ずしも必要ではない。

【0075】また、この場合流体でなくても、砂・ガラス・セラミック・金属等の耐熱性微粒子（これらをまと

(10)

特開2002-348108

17

めて粒状体と呼ぶ)でも可能である。更には、前記流体(液体)と前記耐熱性微粒子の混合物でもかまわない。この場合、容器17は、粒状体の容器又は流体及び粒状体の容器とする。この流体容器17等については、図1や図6など他の実施例についても適用可能であることは言うまでもない。

【0076】ここで、この流体容器から基板3を取り除き、この流体容器17を流体16が循環するような閉じた系の流路を有する容器とする。そして、その流路の途中に、ナノカーボンを含むすす14を回収する機能を有するろ過部材等を設ける。このような構成にすれば、すす14を連続的に回収することが可能となり、より簡単な製造方法及びそれに使用する装置を提供することができる。また、もちろん基板3を設置せず、流体表面にすすを付着または流体中に沈着させた後、流体を循環、ろ過して所定ナノカーボン材料を抽出、精選させてもよい。

【0077】本発明による製造方法によれば、トーチ電極10と被アーク材2の間隔及び位置を調整しながら、基板3を順次取り替えることにより、ナノカーボン又はナノカーボンを含むすす(ナノカーボンを含む複合材料)の連続生産が可能である。また、基板3を連続的に配置しておき、トーチ電極10と被アーク材2の間隔を調整しながら、基板3群に沿って相対移動させることにより、ナノカーボン又はナノカーボンを含むすすの連続生産が可能となる。更に、基板3が大面積の場合、トーチ電極10と被アーク材2の間隔及び位置を調整するか、若しくは基板3自体を移動させることにより、大面積ナノチューブ基材を製造することができる。

【0078】図7は、電子放出面を基板3上にパターン状に形成する方法の一例を示している。この場合、マスク13を基板3上に設置し、その上からすす14を堆積させており、このマスク13を取り去れば、マスク13と同じパターンを呈する電子放出面が得られる。この際、基板3上に、マスクの開口部に対応する電極等を設けておけば、カソード電極等として使用可能である。また、基板3を絶縁物とし、パターンの各島にそれぞれ配線を施せば、それぞれの島から独立して電子放出が可能となる。パネル型ディスプレイを製作する際に有用な製造方法となる。

【0079】尚、マスク13は、基板3の上方(被アーク材2と基板3との間の空間)に設置しても良い。また、マスク13をアーク4の近傍に配設する場合には、高融点金属、セラミックス、黒鉛などアークの高温および熱衝撃に耐えるものを使用する。

【0080】同様にして、使用する基板3に制限はない。基板3とその表面に堆積するすす14との密着性を向上するため、或いは、基板3とすす14との電気的特性をより良くする為に、基板3上に接着層23を設けても良い。また、アーク4の熱から基板3を保護するため

18

に、製作時に基板3を冷却しても良い。基板3を冷却した方が、熱によって基板が破壊される(割れてしまう)可能性を低減させることができるため、製作時に基板3を冷却する手段を付加して、基板3を冷却した方が好ましい。

【0081】交流アーク若しくは交流パルスアークの場合、被アーク材2として黒鉛、添加物等を含む材料を含有させた黒鉛、又は、添加物等を含む材料を散布、塗布、メッキ、コート(蒸着)若しくは注入した黒鉛を用いることができる。一方、直流アーク若しくは直流パルスアークの場合、純黒鉛は利用できないが、添加物等を含む材料を含有させた黒鉛、又は、添加物等を含む材料を散布、塗布、メッキ、コート(蒸着)若しくは注入した黒鉛を用いることができる。

【0082】図8(a)～図8(c)は、基板3とすす(ナノカーボン)14との密着性が悪い場合等に適用できる方法の一例を示している。図8(a)～図8(c)は、図7に記載した方法の変形例であり、基板3上に接着層23が設けられている点のみが異なっている。

【0083】この方法では、まず、図8(a)に示すように、基板3上にパターンニングされた接着層23を形成する。この接着層23の形成には、スクリーン印刷法など各種の方法が利用できる。また、接着層23の材料としては、A1ペースト、導電性Cペーストなどの導電性ペーストが利用可能である。次に、図8(b)に示すように、それらの接着層23が硬化する前に、図7の装置にてすす(ナノカーボン)14を堆積させる。

【0084】その後、接着層23を硬化させる。接着層23が硬化する際、接着層23上に堆積したすす14は接着層23と密着する。最後に、基板3全体を洗浄(例えば水洗い)すれば、基板3上に堆積したすす14は取り除かれ、図8(c)に示すように、接着層23上に堆積したすす14がパターン状に形成される。尚、接着層23は、電子放出源として用いる場合には、カソード電極やカソード配線として使用可能である。

【0085】本発明の製造方法によって製造したナノカーボンの電子放出源の利用方法としては、従来の二極管方式若しくは三極管方式が利用できる。特に、表示管、表示パネル、発光素子、発光管、発光パネル等に好適である。更には、特定の箇所に生成したナノカーボンから電子放出を行うことで、複雑なパターンの表示装置への応用も可能である。

【0086】本発明の製造方法によって製造したナノカーボン、又はナノカーボンと金属微粒子との複合すずは、水素吸蔵体として好適に利用できる。

【0087】具体的実験結果の一例を以下に示す。図9は、図1及び図7の装置を用いて、TUTの文字列状に製造した電子放出源の写真である。基材となる基板は導電性S1である。被アーク材にはNi/Yを含有した黒鉛板(Ni及びY含有量:4.2及び1.0mol%)、

(11)

特開2002-348108

19

板厚：2 mm、幅5 mm）を用い、直流電流100 Aで開放大気中（大気圧下）において製造したものである。

【0088】尚、黒鉛板の代わりに、活性炭又はアモルファスカーボン又は触媒金属を含有した黒鉛などを用いた場合にも、ほぼ同様の結果が得た。また、特定ガス、特に、希ガスを使用した場合には、生成されたナノカーボンの収量が増加した。ことから、希ガスを使用することが、非常に効果的であることを確認した。

【0089】同堆積物の走査型電子顕微鏡写真を図10に示す。ナノサイズの構造物が一面に分散していることが分かる。この堆積物中には、図11に示すように、単層カーボンナノチューブやナノホーンなどが含まれていた。ここで、ナノホーンとは、グラファイトシートを円錐状に丸めた形状を持ち、先端も円錐状に閉じているカーボンナノ粒子を示す（文献「Pore structure of single-wall carbonnanohorn aggregates」/K.Murata, K.Kaneko, F.Kokai, K.Takahashi, M.Yudasaka, S.Iijima/Chem. Phys. Lett., vol. 331, pp.14-20 (2000)参照）。

【0090】同試料を用い二極管構造の蛍光発光管で電子を放出させ、蛍光面に照射したところ、蛍光面が発光することを目視で観測した。ここで、黒鉛板の代わりに、活性炭又はアモルファスカーボン又は添加物を含有した黒鉛などを用いた場合の結果や、特定ガスを使用した場合の効果は、図9の場合と同様であった。

【0091】上記の各実施例では、基材（基板3）上のナノカーボンをそのまま利用する例を示したが、基材（基板3）から分離・回収して、ナノカーボンと金属微粒子との複合体として利用することも勿論可能である。更に、該すずを精製して、単体のナノチューブ等のナノカーボンとして使用することも勿論可能である。

【0092】図12乃至図14は、図1に示す装置を用いて製造し、基材（基板3）から回収したすずを透過電子顕微鏡で観察したものである。図12は低倍率で撮影したものである。図12では、色の薄い個所が炭素材料であり、濃い個所が金属微粒子であり、それらが混在して凝縮している。ニードル状の単層ナノチューブの束が、該凝縮物端部から突出しているのがわかる。

【0093】図13は、別の視野を高倍率で観察したものである。図13は、単層カーボンナノチューブが束状に形成されていることを示す。単層カーボンナノチューブは金属微粒子を触媒として成長している。図14は、更に別視野を高倍率で観察したものである。図14では、カーボンナノホーンが存在していることがわかる。

【0094】図12乃至図14に示した試料の成分は、凡そ70～80 mol %の炭素、2～10 mol %の酸素、1～5 mol %のイットリウム（Y）、および4～20 mol %のニッケル（Ni）が含まれる。また、1～30 mol %が単層ナノチューブであり、0.1～5 mol %がナノホーンである。更にまた、0.1～5 m

20

ol %の多層ナノチューブも観察した。残りの炭素成分はカーボンナノ微粒子及びアモルファス状炭素である。

【0095】本発明の製造方法によって製造したナノカーボン若しくはナノカーボンと金属微粒子を含む複合す（複合材料）は、水素等吸蔵体利用できる。図12乃至図14に示したすずの水素吸蔵率を容量法により計測したところ、常温30気圧で1～10 wt %であった。また、常温常圧では、0.1～1 wt %であった。製造条件を最適化することにより、これ以上の値が見込まれる。このため、本発明の製造方法によって製造したナノカーボンを含むすずは、該すず自体が水素等の吸蔵体に好適である。更に付け加えると、アモルファスカーボン微粒子も水素を吸蔵できる空間を有している。また、NiやYなどの金属成分も水素吸蔵性であるため、水素等の吸蔵体に好適である。したがって、該すずからナノカーボンをわざわざ分離する作業は必ずしも必要ではない。

【0096】本発明の製造方法によって製造したナノカーボンは、すずの中に単層ナノチューブと同時に、多層カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノ微粒子、アモルファス状炭素、フラーレンが含まれているという特徴がある。このため、該すずからナノカーボンを分離する作業を行えば、1種類又は複数種類のものからなるナノカーボンとして利用することが可能である。ここで、すずからナノカーボンを分離・精製するには、ふるい、遠心分離による巨大粒子の除去、過熱酸化によるアモルファス成分の除去、酸・アルカリ・王水・逆王水による金属成分の除去などの方法が利用できる。

【0097】尚、多層カーボンナノチューブについては、トーチ電極に黒鉛を用いた場合に存在する。これは、黒鉛トーチ電極表面で合成された多層カーボンナノチューブが吹き飛ばされ、すず中に混入するからである。CNナノチューブ、CNナノファイバ、CNナノ粒子は、シールドガスに窒素を用いることで製造される。BCNナノチューブ、BCNナノファイバ、BCNナノ粒子についても、炭素電極にBを入れておき、シールドガスに窒素を用いることで製造される。すずは複数種のナノカーボンの混合物である。

【0098】また、ナノカーボンと金属微粒子を含む複合又は混合すず（複合又は混合材料）については、添加物として添加（塗布）しているのが、金属だけではないので、厳密には金属微粒子を含む添加物微粒子となる。この金属微粒子の大きさは、約1 nm～典型的には最大1 μm（元の添加物サイズ最大10 μmまで）である。材質は、添加物組成物およびその炭化物等となっている。金属微粒子は、アークの高温により溶融・蒸発・微粒子化し、冷却過程で凝集することにより生ずる。金属微粒子は、単一添加物の場合、単体若しくは炭化物の状態で存在する。また、複数添加物の場合、単体および台

(12)

特開2002-348108

21

金およびそれらの炭化物の状態で存在する。

【0099】図15は、電子放出源の電子放出特性を測定するための装置を示す図である。ナノカーボンと金属微粒子を含むすず14を電子放出材料として使用した電子放出源（電子放出素子）と、単層カーボンナノチューブを電子放出材料として使用した従来の電子放出源の電子放出特性を測定して比較するためのものである。図15において、真空チャンバ100中に、基板（カソード基板）3とアノード基板103が対向配置されている。基板3の上には、カソード電極101とすず14の層（エミッタ層）が積層形成されている。アノード基板103の上には、アノード電極（兼引出し電極）102が形成されている。基板3とアノード基板103間の距離は、100 $\mu$ mに設定されている。また、カソード電極101とアノード電極102との間には、直流電源104及び電流計105が直列接続されている。

【0100】図16は、図15の測定装置を用いて、ナノカーボンと金属微粒子を含むすず14を電子放出材料として使用した電子放出源の電子放出特性と、すず14の代わりに単層カーボンナノチューブを電子放出材料として使用した電子放出源の電子放出特性とを比較したデータである。ここで、単層カーボンナノチューブは、従来の真空アーク放電法により製造したものである。図16に示すように、大気中で製造したすず14（ナノカーボン）を用いた電子放出源は、従来の真空中で製造した単層カーボンナノチューブを使用した電子放出源と比較して、初期の立ち上がり特性も遜色がなく、ほぼ同等の電子放出特性を示すことがわかる。

【0101】本発明の製造方法によって製造したナノカーボンは、二次電池電極への混合物、二次電池電極、燃料電池電極への混合物、二次電池電極に利用できる。本発明の製造方法によって製造したナノカーボンは、ゴム、プラスチック、樹脂、セラミックス、鉄鋼、コンクリートなどの混合物として利用できる。該ナノカーボンをこれらの材料に混合することにより、強度、熱伝導性、電気導電性などを改善できる。

【0102】また、上記の各実施例では、基材（基板3）の形状として、平板状のものを使用した。円柱状や角柱状等の柱状のものや球状のものを使用しても良い。

【0103】同様に、上記の各実施例では、基材（基板3）の材質として、導電性S<sub>1</sub>のもの（導電性基板）を使用した。ガラスやセラミック等の絶縁性基板、導電性基板表面に絶縁膜を形成した絶縁性基板、金属等の導電性基板、絶縁性基板表面に導電膜を形成した導電性基板などを使用することも可能である。また、基板以外にも、フィルム等の可撓性部材を使用することも可能である。更に、アーク放電の発生領域の近傍に配設する場合には、耐熱性を備える基材を使用する必要がある。

【0104】

22

【発明の効果】本発明によれば、ナノカーボンの極めて容易な製造方法、パターン化方法及び製造装置（パターン化装置を含む）を提供することができる。また、製造が容易で、かつ、連続大量生産が可能な炭素系ナノ材料とそれを用いた電子放出源（電子放出源用基板）及び水素吸蔵材などの製造方法、パターン化方法及び製造装置を提供することができる。更にまた、任意の一箇所又は複数箇所に任意のパターン状にナノカーボン群を容易にパターン化（製造）する方法及びパターン化（製造）装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ナノカーボン（ナノカーボンと金属微粒子との複合すず）の製造装置の概略を示す図である。

【図2】図1のナノカーボンの製造装置の部分拡大断面図である。

【図3】被アーク材（第2電極）に添加物を加えた変形例を示す図である。

【図4】アークトーチ1と被アーク材2のなす角度を示す図である。

【図5】アークトーチ1と被アーク材2とが直線状（180°）に配置されている場合を示す図である。

【図6】アークトーチ1と被アーク材2との角度を調整してすず14の放出方向を制御することを示す図である。

【図7】特定の箇所にナノカーボンを形成（パターン化）する方法の一例を示す図である。

【図8】特定の箇所にナノカーボンを形成（パターン化）する方法の他の例を示す図である。

【図9】図7の方法を使用して作製したパターン状電子放出源（TUT文字列）を示す図である。

【図10】図9で作成したパターン状電子放出源の表面（堆積物の表面）の状態を示す図である。

【図11】図10のパターン状電子放出源（堆積物）中に存在する単層カーボンナノチューブを示す図である。

【図12】図1に示す装置を用いて製造したすずのTEM写真（低倍率写真）である。

【図13】図1に示す装置を用いて製造したすず（単層ナノチューブと金属微粒子の複合体）のTEM写真（高倍率写真）である。

【図14】図1に示す装置を用いて製造したすず（ナノホーン）のTEM写真（高倍率写真）である。

【図15】本発明の実施例に係る電子放出源の電子放出特性を測定する装置の概略図である。

【図16】本発明の実施例に係る電子放出源の電子放出特性を示す図である。

【符号の説明】

1…アークトーチ、

2…被アーク材、

3…基板、

4…アーク、

(13)

特開2002-348108

23

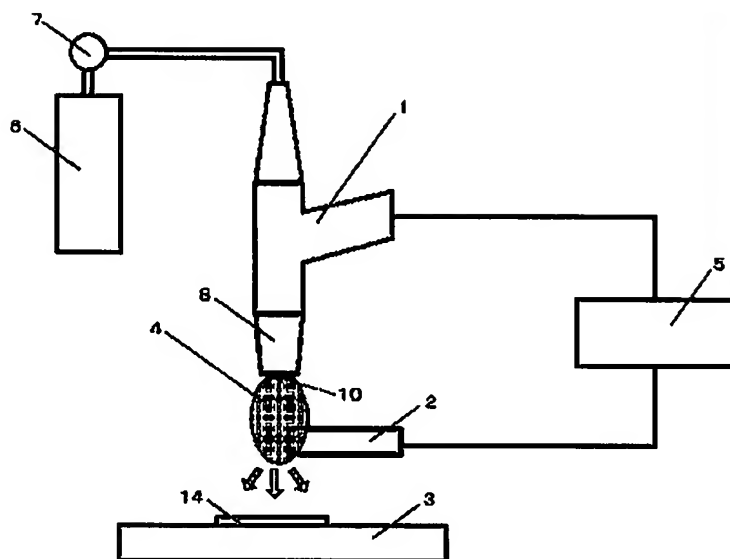
24

- 5…電源、  
 6…ガスボンベ、  
 7…ガス調整器及び流量計、  
 8…アークトーチの先端部、  
 9…アークトーチのノズル、  
 10…トーチ電極、  
 11…電極ホルダ、  
 12…被包ガス、  
 13…マスク、  
 14…堆積したすす（ナノカーボン）、  
 15…被覆部材、  
 16…流体（液体）、

- \* 17…流体／粒状体の容器（流体／粒状体の収納容器）、  
 21…黒鉛、  
 22…添加物、  
 23…接着層、  
 100…真空チャンバ、  
 101…カソード電極、  
 102…アノード電極、  
 103…アノード基板、  
 104…直流電源、  
 105…電流計、

\*

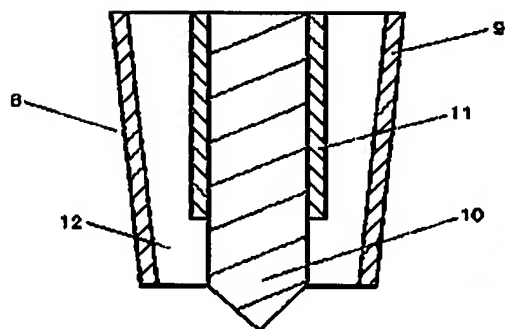
【図1】



【図12】



【図2】



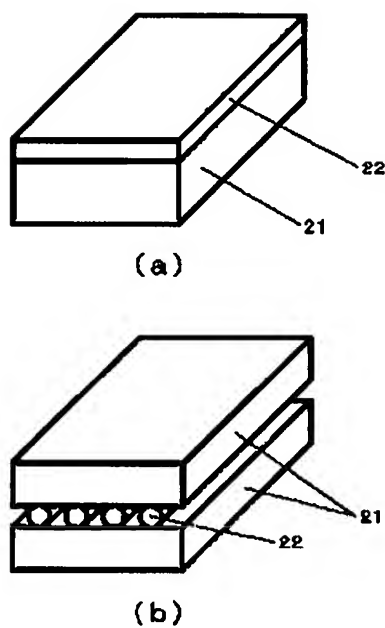
【図10】



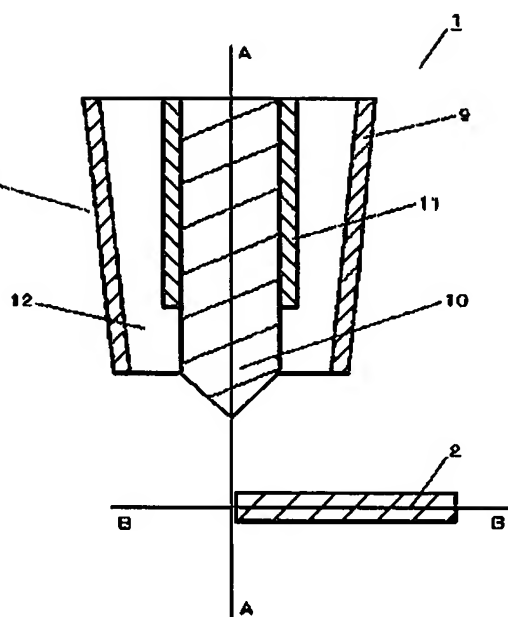
(14)

特開2002-348108

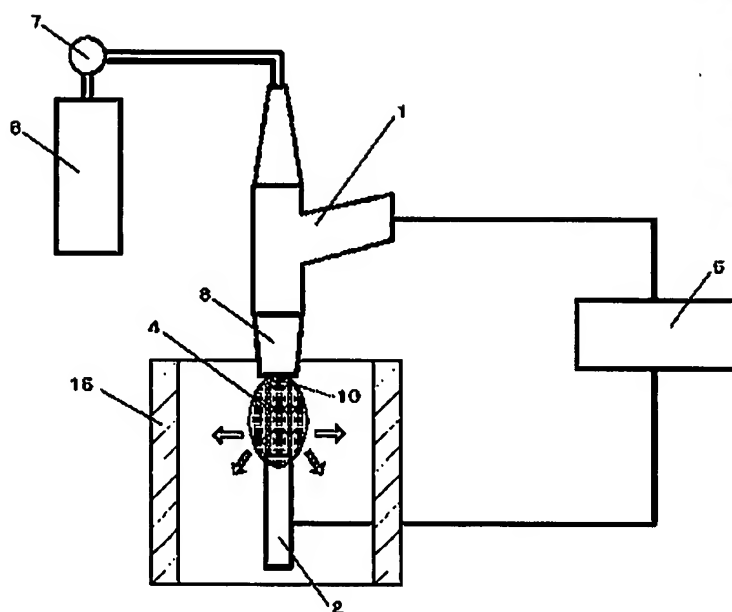
【図3】



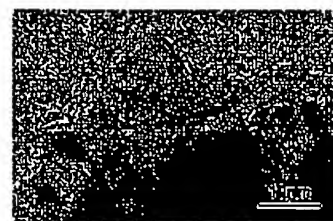
【図4】



【図5】



【図14】

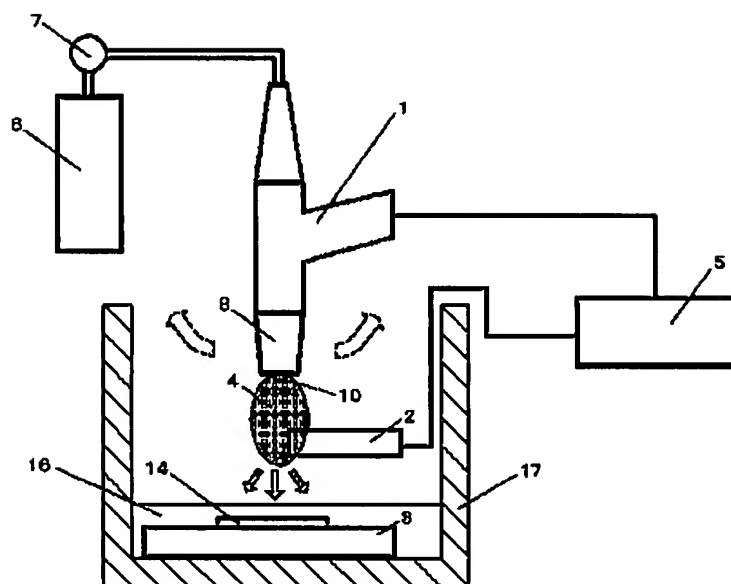




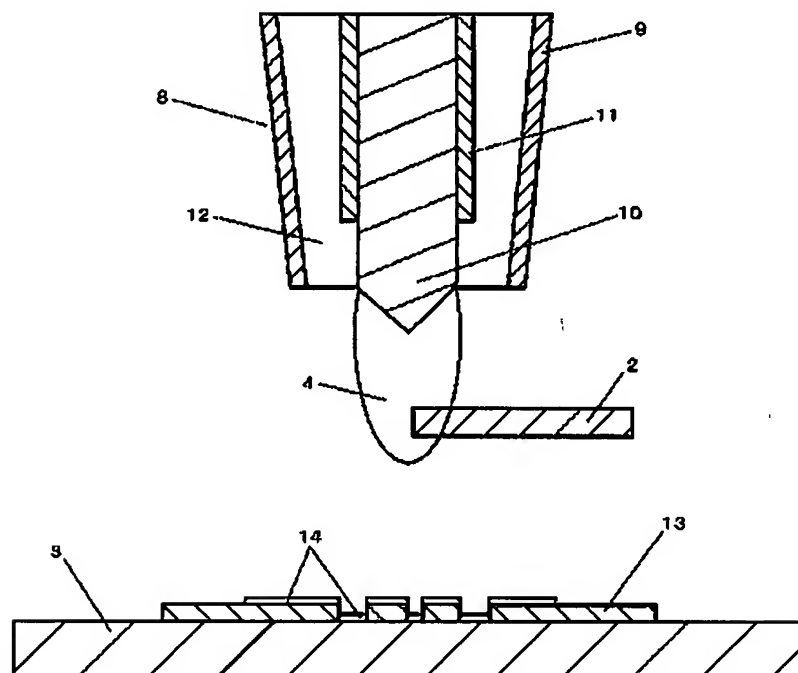
(15)

特開2002-348108

【図6】



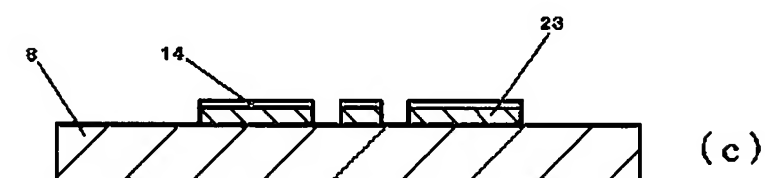
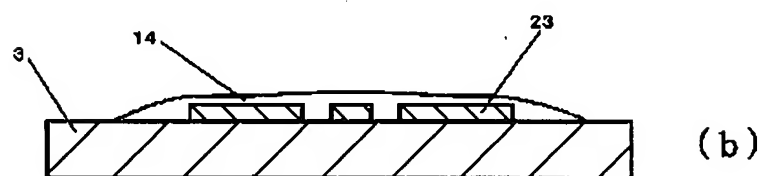
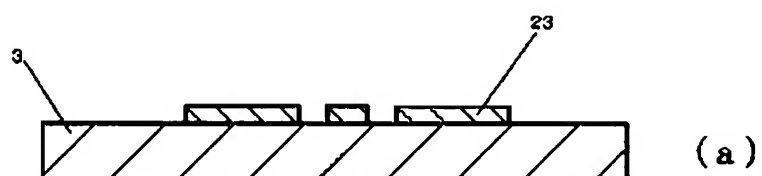
【図7】



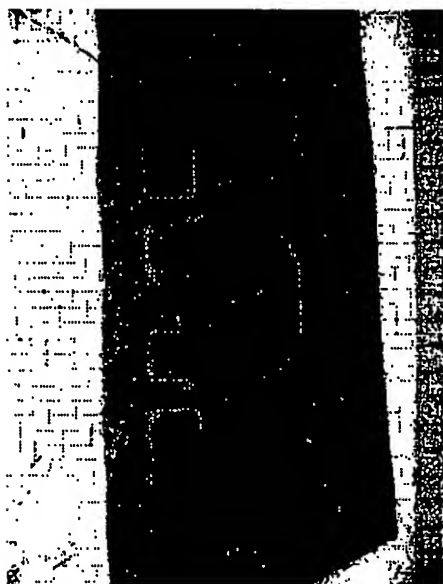
(16)

特開2002-348108

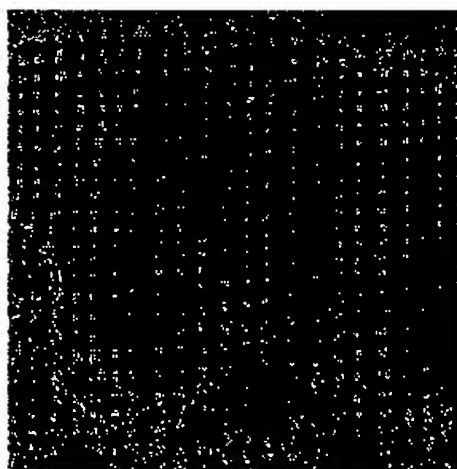
【図8】



【図9】



【図11】



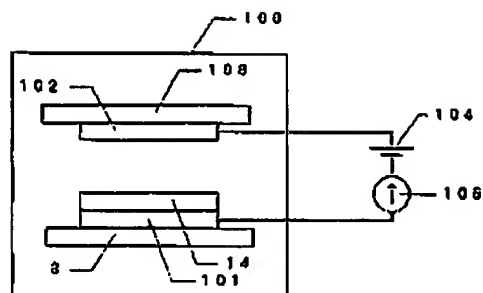
(17)

特開2002-348108

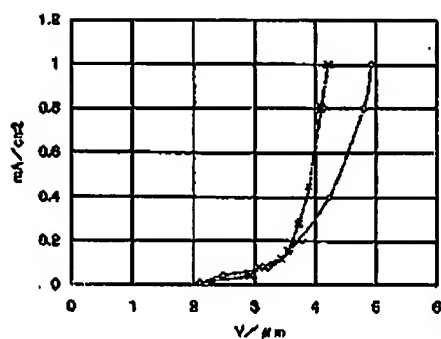
【図13】



【図15】



【図16】



◇:本発明のナノカーボン

×:従来の単層カーボン  
ナノチューブ

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 茂生  
千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

\* Fターム(参考) 4G046 CA09 CB01 CC06  
5C031 DD17  
5C127 AA01 BA13 BA15 BB07 CC03  
DD07 EE02 EE03  
5C135 AA13 AA15 AB07 AC01 HH02  
HH04

(54)【発明の名称】 ナノカーボンの製造方法及びその方法を用いて製造されたナノカーボン及びナノカーボンと金属微粒子を含む複合材料又は混合材料、ナノカーボンの製造装置、ナノカーボンのパターン化方法及びその方法を用いてパターン化されたナノカーボン基材及びそのパターン化されたナノカーボン基材を用いた電子放出源

JP 2002-348108 A5 2005.9.2

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成17年9月2日(2005.9.2)

【公開番号】特開2002-348108(P2002-348108A)  
 【公開日】平成14年12月4日(2002.12.4)  
 【出願番号】特願2002-44554(P2002-44554)  
 【国際特許分類第7版】

C 0 1 B 31/02  
 B 8 2 B 3/00  
 H 0 1 J 1/304  
 H 0 1 J 9/02  
 H 0 1 J 29/04

【F I】

C 0 1 B 31/02 1 0 1 F  
 B 8 2 B 3/00  
 H 0 1 J 9/02 B  
 H 0 1 J 29/04  
 H 0 1 J 1/30 F

【手続補正書】

【提出日】平成16年12月22日(2004.12.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】ナノカーボンの製造方法及びナノカーボンの製造装置

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1電極と、炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中又は空気中で対向配置する工程と、

前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、

前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程と、

前記ナノカーボンを含むすすを回収する工程を備えたことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

【請求項2】

前記第1電極が、アークトーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程を備えたことを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項3】

前記アーク放電の発生領域に対向させて基材を配置し、前記ナノカーボンを含むすすを該基材を介して回収する工程を備えたことを特徴とする請求項1記載のナノカーボンの製

(2)

JP 2002-348108 A5 2005.9.2

造方法。

【請求項 4】

前記アーク放電の発生領域に対向させて流体又は粒状体を配置し、前記ナノカーボンを含むすすを該流体又は粒状体を介して回収する工程を備えたことを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 5】

前記第 1 電極と前記第 2 電極のなす角度は、45 度乃至 135 度の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 6】

前記すすは、単層カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、多層カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノ粒子、CN ナノチューブ、CN ナノファイバ、CN ナノ粒子、BCN ナノチューブ、BCN ナノファイバ、BCN ナノ粒子、フラーレン、若しくはこれらの混合物からなるナノカーボン材料を含むことを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 7】

前記すすは、ナノカーボンと金属微粒子を含む複合又は混合すすであることを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 8】

前記第 2 電極の炭素材料は、黒鉛又は活性炭又はアモルファスカーボン、添加物を含む又は内蔵している黒鉛又は活性炭又はアモルファスカーボン、若しくは添加物が表面の一部或いは全部に散布、塗布、メッキ若しくはコートされている黒鉛又は活性炭又はアモルファスカーボンを用いることを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 9】

前記添加物は、Li, B, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Hf, Ta, W, Os, Pt、若しくはこれらの酸化物又は窒化物又は炭化物又は硫化物又は塩化物又は硫酸化合物又は硝酸化合物、若しくはそれらの混合物であることを特徴とする請求項 8 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 10】

前記アーク放電を直流又は直流パルスで運転し、前記第 2 電極をアーク放電の陽極とすることを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 11】

前記アーク放電を交流又は交流パルスで運転することを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 12】

前記第 2 電極の端部又は凹部又は凸部の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させることを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 13】

前記アーク放電の発生領域に特定ガス又は空気を供給しながら、前記アーク放電を行うことを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 14】

前記特定ガスは、Ar, He などの希ガス、窒素ガス、炭酸ガス、酸素ガス、水素ガス若しくはこれらの混合ガスであることを特徴とする請求項 12 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 15】

前記第 1 電極は、黒鉛、W (タングステン)、Mo (モリブデン) 若しくは、Ni (ニッケル) などの高融点金属を主成分とすることを特徴とする請求項 1 記載のナノカーボンの製造方法。

【請求項 16】

(3)

JP 2002-348108 A5 2005.9.2

第1電極と、炭素材料又は添加物を含有している炭素材料又は添加物が表面に形成されている炭素材料を主成分とする第2電極を、大気中又は空気中で所定間隔に保持してなる電極と、

前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、該アーク放電により前記炭素材料を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させるための電源からなるアーク発生手段と、

前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給する特定ガス供給手段と、

前記すすを回収する回収部材を備えたことを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項17】

前記第1電極は、アークトーチに設けられたトーチ電極であり、

該トーチ電極と前記第2電極を相対移動させる移動手段を更に有し、

前記トーチ電極と前記第2電極を相対移動させながら、前記トーチ電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、該アーク放電により前記第2電極の端部又は凹部又は凸部の前記炭素材料を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させることを特徴とする請求項16記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項18】

前記回収部材は、基材であり、

該基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて保持する保持手段を更に有し、

前記ナノカーボンを含むすすを該基材を介して回収することを特徴とする請求項16記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項19】

前記回収部材は、流体又は粒状体であり、

該流体又は該粒状体を前記アーク放電の発生領域に対向させて配置する流体又は粒状体の容器を更に有し、

前記ナノカーボンを含むすすを該流体又は該粒状体を介して回収することを特徴とする請求項16記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項20】

前記流体は、水又はアーク放電発生温度以下で流動性のある液体又は油状流体であることを特徴とする請求項19記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項21】

少なくとも前記第1電極と前記第2電極と両電極間で発生したアーク放電の発生領域を覆う被覆部材を備えることを特徴とする請求項16記載のナノカーボンの製造装置。

【請求項22】

第1電極と炭素材料を主成分とする第2電極を対向配置する工程と、

大気中又は空気中において前記第1電極と前記第2電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、

前記第2電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させる工程と、

前記ナノカーボンを含むすすを回収する工程を備えたことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナノカーボンの製造方法及びナノカーボンの製造装置に関する。

特に、炭素を主成分としたナノスケール（ $10^{-6} \sim 10^{-9}$  m）サイズの粒子の製造方法等に好適なものである。

(4)

JP 2002-348108 A5 2005.9.2

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

本発明は、プロセス容器等を必ずしも必要とせず、溶接用アークトーチ若しくは類似した構造を持つ装置を用いたアーク放電によって、炭素を主成分とした被アーク材を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させ、そのすすを回収するための方法を提供し、その製造装置を提供するものである。

## 【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】削除

【補正の内容】

## 【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】削除

【補正の内容】

## 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

請求項 1.6 に記載されたナノカーボンの製造装置は、

第 1 電極と、炭素材料又は添加物を含有している炭素材料又は添加物が表面に形成されている炭素材料を主成分とする第 2 電極を、大気中又は空気中で所定間隔に保持してなる電極と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、該アーク放電により前記炭素材料を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させるための電源からなるアーク発生手段と、前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給する特定ガス供給手段と、前記すすを回収する回収部材を備えたことを特徴としている。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

請求項 1.7 に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項 1.6 記載のナノカーボンの製造装置において、

前記第 1 電極は、アークトーチに設けられたトーチ電極であり、該トーチ電極と前記第 2 電極を相対移動させる移動手段を更に有し、前記トーチ電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記トーチ電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、該アーク放電により前記第 2 電極の端部又は凹部又は凸部の前記炭素材料を蒸発させてナノカーボンを含むすすを発生させることを特徴としている。

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

(5)

JP 2002-348108 A5 2005.9.2

【補正対象項目名】 0 0 2 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 8 】

請求項 1 8 に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項 1 6 記載のナノカーボンの製造装置において、

前記回収部材は、基材であり、該基材を前記アーク放電の発生領域に対向させて保持する保持手段を更に有し、前記ナノカーボンを含むすを該基材を介して回収することを特徴としている。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 9 】

請求項 1 9 に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項 1 6 記載のナノカーボンの製造装置において、

前記回収部材は、流体又は粒状体であり、該流体又は該粒状体を前記アーク放電の発生領域に対向させて配置する流体又は粒状体容器を更に有し、前記ナノカーボンを含むすを該流体又は該粒状体を介して回収することを特徴としている。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 0 】

請求項 2 0 に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項 1 9 記載のナノカーボンの製造装置において、

前記流体は、水又はアーク放電発生温度以下で流動性のある液体又は油状流体であることを特徴としている。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 1 】

請求項 2 1 に記載されたナノカーボンの製造装置は、請求項 1 6 記載のナノカーボンの製造装置において、

少なくとも前記第 1 電極と前記第 2 電極と両電極間で発生したアーク放電の発生領域を覆う被覆部材を備えることを特徴としている。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 2 】

請求項 2 2 に記載されたナノカーボンの製造方法は、

第 1 電極と炭素材料を主成分とする第 2 電極を対向配置する工程と、大気中又は空気中において前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第 2 電極の前記炭素材料を前記アーク放電により蒸発させてナノカーボンを含



(6)

JP 2002-348108 A5 2005.9.2

むすすを発生させる工程と、前記ナノカーボンを含むむすすを回収する工程を備えたことを特徴としている。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0033

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正 15】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0034

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正 16】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0035

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正 17】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0036

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正 18】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0037

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正 19】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0104

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0104】

【発明の効果】

本発明によれば、ナノカーボンの極めて容易な製造方法及び製造装置を提供することができる。

また、製造が容易で、かつ、連続大量生産が可能な炭素系ナノ材料の製造方法及び製造装置を提供することができる。

更にまた、任意の一箇所又は複数箇所に任意のパターン状にナノカーボン群を容易に製造する方法及び装置を提供することができる。